

SÉRIE A, N° 1322

N° D'ORDRE :

2191

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Roger DOLIQUE

Ingénieur chimiste.

Assistant à la Faculté de Pharmacie de Paris.

Inspecteur des Etablissements dangereux et insalubres.

1^{re} THÈSE. — SUR LES RELATIONS ENTRE L'ABSORPTION ULTRA-VIOLETTE ET LA STRUCTURE DE QUELQUES DÉRIVÉS ACÉTIQUES ET MALONIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *1^{er} Juillet* 1931 devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN..... *Président.*

E. BLAISE..... } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

SÉRIE A, N° 1322

N° D'ORDRE :

2191

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Roger DOLIQUE

Ingénieur chimiste.

Assistent à la Faculté de Pharmacie de Paris.

Inspecteur des Etablissements dangereux et insalubres.

1^{re} THÈSE. — SUR LES RELATIONS ENTRE L'ABSORPTION ULTRA-VIOLETTE ET LA STRUCTURE DE QUELQUES DÉRIVÉS ACÉTIQUES ET MALONIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1931** devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN.....	<i>Président.</i>
E. BLAISE.....	} <i>Examineurs.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires. { H. LE CHATELIER. A. LEDUC.
H. LEBESGUE. E. HEROUARD.
A. FERNBACH.

Professeurs { ÉMILE PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT... Minéralogie.
P. PAINLEVE..... Mécanique anal. et mécanique céleste
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)
ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN..... Chimie générale.
L. MARCHIS..... Aviation.
E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et th. des transf.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie
CHARLES FABRY..... Physique.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
CHARLES PÉREZ... Zoologie.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD.. Botanique.
RÉMY PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
LÉON BERTRAND... Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
G. JULIA..... Mathématiques générales.
PAUL MONTEL..... Mécanique rationnelle.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
P. WINTREBERT... Anatomie et histologie comparées
O. DUBOSQ..... Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH..... Physique théorique et phys. céleste.
A. MAILHE..... Etude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN.. Théories physiques.
E. ESCLANGON..... Astronomie.
H. BENARD..... Mécanique expérimentale des fluides.

C. MAUGUIN... Minéralogie.	F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM Botanique.	L. JOLEAUD..... Paléontologie.
E. PECHARD... Chimie (Ens. P. C. N.).	M. FRECHET..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
A. GUILLET... Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.
M. GUICHARD... Chimie minérale.	BEGHIN..... Méc. théor. des fluides.
A. MICHEL-LEVY Pétrographie.	FOCH..... Méc. expér. des fluides.
A. DEREIMS... Géologie.	PAUTHENIER... Physique (P. C. N.).
A. DENJOY..... Calcul diff. et int.	VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale.
H. MOUTON... Chimie physique.	De BROGLIE..... Théories physiques.
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).	LABROUSTE... Physique du Globe.
L. DUNOYER... Optique appliquée.	FREUNDLER... Chimie (P. C. N.).
M. JAVILLIER... Chimie biologique.	PRENANT..... Zoologie.
ROBERT-LEVY... Zoologie.	P. JOB..... Chimie générale.
A. DEBIERNE... Radioactivité.	CHRETIEN..... Optique appliquée.
E. DARMOIS... Physique.	
G. BRUHAT..... Physique.	
A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).	

Secrétaire..... A. PACAUD



A MES MAITRES

Madame RAMART-LUCAS

Professeur de Chimie organique à la Sorbonne.

Monsieur DAMIENS

Professeur de Chimie minérale
à la Faculté de Pharmacie de Paris.

Monsieur BELLAVOINE

Instituteur honoraire.

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Témoignage de profonde affection.

A la mémoire de

JEAN MOSSE

(1900-1925)

SUR LES RELATIONS ENTRE L'ABSORPTION ULTRA-VIOLETTE ET LA STRUCTURE DE QUELQUES DÉRIVÉS ACÉTIQUES ET MALONIQUES

Par M. ROGER DOLIQUE

Ingénieur-chimiste,
Assistant à la Faculté de Pharmacie de Paris,
Inspecteur des Etablissements dangereux et insalubres.

INTRODUCTION

La connaissance des relations entre la constitution des corps et leurs spectres d'absorption n'est pas, pour les chimistes et les physiciens, un sujet de recherches véritablement neuf. Il se rattache, en effet, à cet autre problème plus ancien, plus passionnant, d'ordre scientifique et philosophique à la fois : l'étude des rapports entre la Matière et la Lumière.

Depuis le mémoire de Hartley et Huntington ⁽¹⁾ en 1879, un nombre considérable d'études, qualitatives ou quantitatives, ont été publiées sur l'absorption des rayons ultra-violet par les substances organiques, et l'ensemble des données expérimentales recueillies depuis un demi-siècle devrait permettre maintenant la généralisation de conclusions précédemment énoncées.

(1) HARTLEY et HUNTINGTON, *Phil. Trans*, 170 (1879), p. 257.

Cependant, par suite de la difficulté avec laquelle la plupart des substances organiques sont obtenues optiquement pures, il ne faut utiliser qu'avec beaucoup de circonspection les règles qui ont été proposées concernant les relations entre la structure des molécules et les spectres correspondants.

C'est ainsi que, m'appuyant sur un énoncé d'après lequel l'introduction d'un groupement CH^2 dans un acide ou un alcool diminuerait la fréquence d'oscillation des vibrateurs ultra-violets de 20×10^{12} oscillations par seconde et rapprocherait par suite la courbe d'absorption de ces composés vers le visible, je m'étais proposé d'étudier l'absorption d'alcools primaires et d'alcools tertiaires isomères des formes :



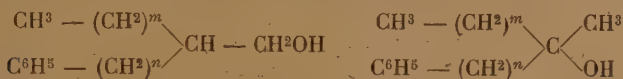
J'espérais qu'en faisant croître progressivement m et n on pourrait amener les courbes d'absorption dans un domaine accessible et voir s'il existe, entre les deux classes d'alcools, des différences dans l'absorption comme on en rencontre dans les propriétés chimiques.

Mes essais furent vains : je ne pus obtenir des alcools optiquement purs. On sait déjà qu'il est difficile de préparer des alcools tertiaires exempts de composés éthyléniques, mais la difficulté est bien plus grande encore d'obtenir de tels alcools (lorsqu'ils ne sont pas cristallisés) exempts de traces des matières premières employées pour effectuer leur synthèse.

Une seconde raison, suffisante à elle seule, tient à ce que « les groupements CH^2 ne peuvent être considérés comme des chromophores dans la région du spectre comprise entre 2500 et 2200 Å », contrairement à l'opinion que j'avais adoptée au départ.

J'ai alors tenté une étude comparative d'alcools primaires

et tertiaires isomères, de constitution semblable à celle des précédents, mais renfermant un noyau benzénique :



L'introduction du radical phényle amenait évidemment les courbes dans une région facilement accessible, mais la purification des matières en expérience n'était pas moins difficile que dans le premier cas.

Les recherches que j'ai ensuite entreprises ont eu pour objet d'apporter une contribution à l'étude des relations entre l'absorption du rayonnement ultra-violet et la structure de certaines séries de molécules contenant deux chromophores A et B séparés par une chaîne carbonée formée d'un nombre croissant de groupements CH^2 et ayant par suite comme formule générale $\text{A} - (\text{CH}^2)^n - \text{B}$. En particulier, je me suis proposé de déterminer pour quelle valeur de n l'influence mutuelle de A et de B cesse de varier dans un même sens quand on passe d'un terme au terme homologue supérieur.

J'ai préparé et soigneusement purifié un certain nombre de dérivés des acides malonique et acétique ou de leurs éthers contenant chacun les chromophores phényle C^6H^5 et carboxyle COOH , et ayant l'une des formules :



On sait que lorsque deux chromophores, par suite d'une influence mutuelle, modifient leur absorption, cette modification est maximum lorsque les chromophores sont liés directement et diminue rapidement au fur et à mesure que la distance qui les sépare augmente. Mais, avant les recherches de Mme Ramart-Lucas et de ses collaborateurs ⁽²⁾ ⁽³⁾,

⁽²⁾ MME RAMART-LUCAS et M. SALMON-LEGAGNEUR, *C. R.*, 189 (1929), p. 915.

⁽³⁾ MME RAMART-LUCAS, Mlle Biquard et M. GRUNFELDT, *C. R.*, 190, (1930), pp. 1196-1198.

aucune étude systématique n'avait été entreprise en vue de déterminer pour quelle distance sur la chaîne carbonée l'influence mutuelle de deux chromophores cesse de varier quand on augmente d'une unité le nombre d'atomes de carbone de la chaîne qui les unit. A ma connaissance, les seules recherches dans cet ordre d'idées sont celles qui ont été faites par V. Henri ⁽⁴⁾, mais dans les composés étudiés par ce savant les chromophores sont séparés par au plus deux atomes de carbone.

Le présent travail sera divisé en deux parties.

La première partie concernera la préparation, la détermination ou la révision des constantes physiques, ainsi que l'étude chimique des matières premières.

La seconde partie contiendra l'exposé des méthodes utilisées pour l'étude spectrographique et l'examen des mesures d'absorption effectuées sur les substances ainsi préparées.

Ces recherches ont été exécutées au Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne sous l'inspiration et la direction de Mme Ramart-Lucas, Professeur. Grâce à ses précieux conseils et à son appui bienveillant, j'ai pu terminer ce travail. Je la prie de vouloir bien trouver ici l'expression de ma très vive gratitude.

Mon collègue, M. F. Salmon-Legagneur, docteur ès Sciences physiques, assistant à la Faculté des Sciences de Paris, voudra bien accepter aussi mes remerciements pour l'accueil toujours amical qu'il n'a cessé de me réserver depuis le début de mes travaux.

MM. de Laire et Delange, qui m'ont souvent fourni à titre gracieux les matières premières nécessaires, trouveront également ici l'assurance de mes remerciements.

(4) V. HENRI, *Etudes de Photochimie*, Gauthier-Villars, édit. Paris.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES MATIÈRES PREMIÈRES

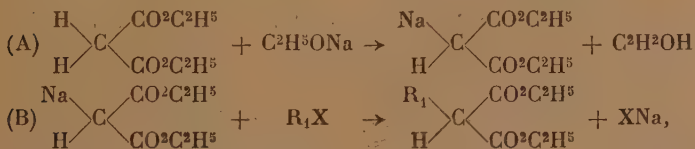
CHAPITRE PREMIER

ALCOYLATION DE L'ÉTHÉR MALONIQUE

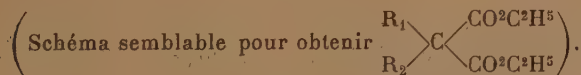
Partie théorique.

§ 1. — MONOALCOYLATION

Les premières recherches sur l'alcoylation de l'éther malonique sont dues à Conrad ⁽⁵⁾ et à Michaël ⁽⁶⁾. Ces savants ont mis en évidence le caractère acide des atomes d'hydrogène fixés sur le carbone médian dans l'éther $\text{COOC}^2\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{COOC}^2\text{H}^5$, et la possibilité de substituer successivement à ces deux hydrogènes des radicaux alcoylés ou alkylés, identiques ou non, selon les réactions classiques :



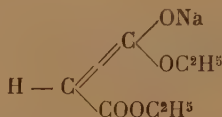
X étant un halogène.



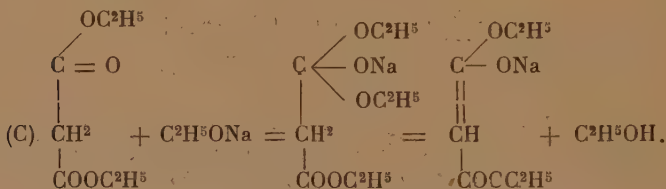
⁽⁵⁾ CONRAD, *Lieb. Ann.*, 204 (1880), p. 127.

⁽⁶⁾ MICHAEL, *J. prak.*, (2), 37 (1888), p. 496 ; 46 (1892), p. 194.

Cependant, les travaux de Haller et Muller ⁽⁷⁾ sur la réfraction moléculaire du malonate d'éthyle à l'état libre et sous forme de dérivé sodé ont démontré que le sel de sodium, dissous dans l'alcool absolu, possédait, non pas la formule développée ci-dessus, mais en réalité la structure suivante d'un pseudo-acide :

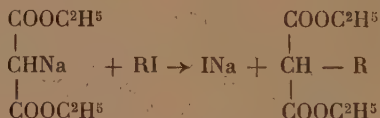


Cette notation figure dans les mémoires anciens de Nef ⁽⁸⁾, et de Liebermann ⁽⁹⁾, qui écrivaient ainsi l'équation de la première phase de la réaction, la sodation :



La critique de ces différents mémoires a été faite par Michaël ⁽¹⁰⁾.

Selon que l'on admet les équations (A) ou (C) pour la sodation, il faut adopter, pour l'alcoylation, soit un schéma de double décomposition :



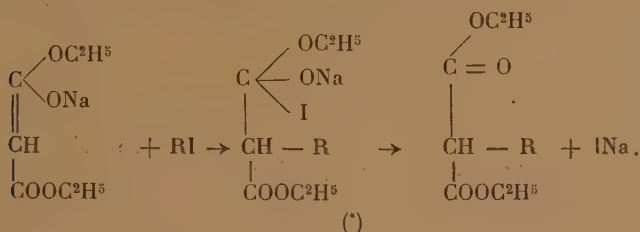
⁽⁷⁾ HALLER et MULLER, *C. R.*, 139 (1904), p. 1180, *Ann. chim.* (8), 15 (1908), p. 289.

⁽⁸⁾ NEF, *Lieb. Ann.*, 266 (1891), pp. 67 et 113; 270 (1892), p. 334; 276 (1893), p. 243; 308 (1899), p. 284.

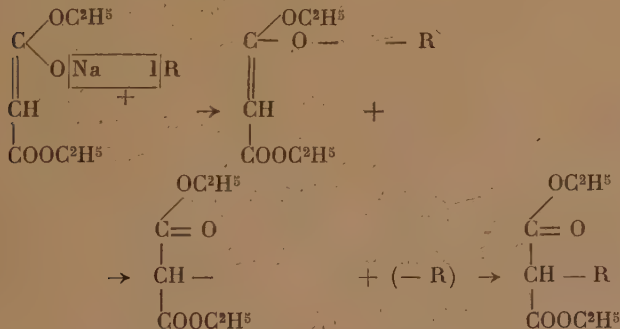
⁽⁹⁾ LIEBERMANN, *Ber.*, 27 (1894), p. 292.

⁽¹⁰⁾ A. MICHAEL, *Am. chem. J.*, 25 (1901), p. 425.

soit, d'une manière moins simpliste, une addition d'halogénure avec élimination subséquente d'iodure alcalin :



Pendant longtemps, le produit intermédiaire (*) n'a pu être décelé expérimentalement et la dernière explication que l'on ait donnée de cette réaction est la suivante : au moment précis où l'atome de métal réagit avec l'atome d'halogène, le résidu monovalent de l'éther malonique subit un déplacement de liaisons, l'affinité du carbone passe sur le carbone médian, et la combinaison avec l'alcoyle momentanément libéré se fait aussitôt après :



La question semble résolue depuis que Jackson, Bigelow et Whitmore ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾, ont réussi à isoler quelques produits intermédiaires du type (*), démontrant ainsi que, dans la réaction d'un halogénure d'alcoyle sur le malonate d'éthyle sodé, la substitution est précédée d'une addition.

⁽¹¹⁾ JACKSON, BIGELOW, *Ann. chem. J.*, 46 (1911), p. 549.

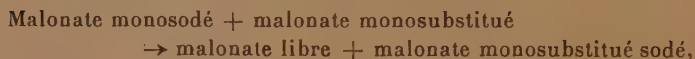
⁽¹²⁾ C. LORING, JACKSON et F. C. WHITMORE, *J. of the Am. chem. Soc.*, 37 (1915), p. 1522.

Telles sont les hypothèses actuellement admises au sujet de la monoalcoylation de l'éther malonique par le procédé classique. D'autres méthodes ont été proposées pour effectuer cette monoalcoylation, parmi lesquelles on peut citer celle de Meunier ⁽¹³⁾ à l'amalgame d'aluminium en milieu benzénique et la décomposition des éthers oxalacétiques signalée par Wislicenus et ses collaborateurs Kieseewetter ⁽¹⁴⁾ et Munzesheimer ⁽¹⁵⁾ :

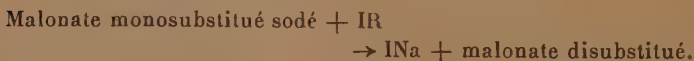


§ 2. — DIALCOYLATION

Le mécanisme de la dialcoylation se conçoit aisément à partir du dérivé monoalcoylé. Mais une explication curieuse, d'ailleurs sujette à caution, doit être retenue : c'est celle que donnent Meyer et Jacobson ⁽¹⁶⁾ au sujet de la formation simultanée du dérivé dialcoylé au cours de la monoalcoylation. D'après ces auteurs, le malonate monosubstitué réagirait partiellement sur le malonate monosodé par double décomposition pour régénérer le malonate libre et former du malonate monosubstitué sodé :



celui-ci à son tour, en présence de l'halogénure d'alcoyle, donnerait le dérivé disubstitué :



Quelques essais relatés dans la partie expérimentale

⁽¹³⁾ MEUNIER, *C. R.*, 137 (1903), p. 714.

⁽¹⁴⁾ W. WISLICENUS et M. KIESEWETTER, *Ber.*, 27 (1894), pp. 796 et 1091.

⁽¹⁵⁾ W. WISLICENUS et M. MUNZESHEIMER, *Ber.*, 31 (1898), p. 555.

⁽¹⁶⁾ V. MEYER et P. JACOBSON, *Lehrbuch der org. Chemie*, I (2) (2^e édit., 1909), p. 347.

(p. 25) ne confirment pas cette hypothèse et tendent à prouver, au contraire, l'existence simultanée du malonate libre et des malonates mono- et disodé aussitôt après la sodation et avant toute introduction d'halogénure. Paal et Hoermann⁽¹⁷⁾ avaient déjà soutenu la même opinion.

Le problème de l'obtention des éthers maloniques monosubstitués à l'exclusion des produits disubstitués ne consiste plus à éviter la formation d'un malonate monosubstitué monosodé, comme l'hypothèse de Meyer et Jacobson le laisserait penser, mais plus exactement à préparer un malonate sodé exempt de malonate disodé. Nous verrons qu'on arrive à de meilleurs rendements en augmentant la proportion d'éther malonique par rapport à celle d'éthylate de sodium.

E. Fischer et A. Dilthey⁽¹⁸⁾ ont signalé que, par exception, dans le cas de l'éther isopropylique, le dérivé disubstitué ne se forme pas à côté du mono au cours de la monoalcoylation.

§ 3. — HALOGÉNURES D'ALCOYLES

Pour introduire les différents alcoyles dans le malonate d'éthyle, je me suis adressé le plus souvent aux bromures correspondants plutôt qu'aux iodures.

Toutefois, certaines livraisons de bromure de butyle normal étaient constituées par un mélange de produit normal et d'iso, une fois même par de l'iso en presque totalité. Dès ce moment, j'ai préparé l'halogénure au laboratoire même par action de l'acide bromhydrique, selon la méthode de Fournier⁽¹⁹⁾, sur un alcool butylique normal pur, bouillant de 116°8 à 117°2 sous 747 mm.

Cette méthode de Fournier donne des rendements inférieurs à ceux des procédés récents de bromuration. Mais j'ai

(17) C. PAAL et A. HOERMANN, *Ber.*, 22 (1889), p. 3225.

(18) E. FISCHER et A. DILTHEY, *Lieb. Ann.*, 335 (1904), p. 337.

(19) H. FOURNIER, *Bull.* (3), 35 (1906), p. 621.

pu utiliser, pour d'autres préparations, les produits secondaires : bromure de phényle ou bromure de benzyle.

Pour obtenir les deux halogénures $C^6H^5 - CH^2 - CH^2Br$ et $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH^2Br$, j'ai fait réagir sur les alcools correspondants, livrés par l'industrie ⁽²⁰⁾, l'acide bromhydrique à 48 o/o, tantôt par la méthode de Norris ⁽²¹⁾ modifiée, tantôt par la méthode de Oliver Kamm et Marvel ⁽²²⁾.

Quant à l'acide bromhydrique lui-même, on le prépare par dilution convenable jusqu'à 48° Baumé ($d = 1,48$; 48 o/o BrH) des solutions plus concentrées recueillies, lors de bromurations, à la sortie des appareils et après passage dans une bonne colonne à phosphore. Sous cette forme et dans ces conditions, la solution est de couleur ambrée; on peut l'utiliser telle quelle. Mais si, pour quelque raison, on doit faire appel à la droguerie, on reçoit le plus souvent un produit très altéré, riche en brome libre et qu'il est impossible d'utiliser sans purification. Je décolore un tel acide par action de l'hydrogène sulfuré comme on le verra dans la partie expérimentale.

Partie expérimentale.

§ 1. — PRÉPARATION DES HALOGÉNURES D'ALCOYLES

Préparation d'acide bromhydrique incolore à partir d'un produit commercial.

Scott ⁽²³⁾ a montré qu'on pouvait obtenir un acide bromhy-

⁽²⁰⁾ M. Delange, Directeur scientifique des Etablissements De Laire, m'a procuré ces alcools à titre gracieux. Je lui adresse mes bien vifs remerciements.

⁽²¹⁾ J. NORRIS, M. WATT et R. THOMAS, *Amer. chem. J.*, 38 (1907), p. 639, *J. of the Am. chem. Soc.*, 38 (1916), p. 1071.

⁽²²⁾ O. KAMM et C. S. MARVEL, *J. of the Am. chem. Soc.*, 42 (1920), p. 299.

⁽²³⁾ A. SCOTT, *J. chem. Soc.*, 77 (1900), p. 648; *Organic Syntheses*, I, (1921), p. 2.

drique très pur par action du brome sur l'anhydride sulfureux en présence d'eau. Le procédé, comme je l'ai vérifié, donne entière satisfaction : après distillation, le produit obtenu ne contient ni brome libre, ni acide sulfurique.

Mais Scott lui-même fait remarquer, comme Bodroux ⁽²⁴⁾, qu'il n'est pas nécessaire de redistiller l'acide bromhydrique si l'on a en vue la préparation des bromures d'alcoyles ; la présence d'une demi-molécule d'acide sulfurique par molécule d'acide bromhydrique est, au contraire, un avantage.

J'aurais pu adapter ce procédé à la purification du produit commercial s'il ne fournissait pas, avant la redistillation finale, un liquide coloré en jaune. La technique suivante paraît préférable.

Dans un ballon de deux litres à fond rond, on introduit 500 g. d'acide bromhydrique à décolorer. Un courant d'hydrogène sulfuré, provenant d'un appareil de Kipp, traverse le liquide assez rapidement. Pour éviter à la fois l'échauffement du milieu et les pertes par volatilisation, le ballon est refroidi par de la glace. Le gaz sulfhydrique en excès est absorbé dans un barboteur garni de lessive de soude. Le ballon est secoué fréquemment.

Pour juger de la fin de la réaction, le courant gazeux est arrêté et le liquide abandonné au repos : le soufre se dépose peu à peu en laissant voir une solution encore colorée ou non. On continue l'opération jusqu'à complète décoloration. Le contenu du ballon est alors transvasé dans une éprouvette de forme haute, à bords rodés si possible, pour recevoir, au lieu d'un bouchon, une plaque de verre dépoli. Le tout est abandonné à l'abri de la lumière jusqu'à sédimentation. Le liquide parfaitement incolore et limpide surnageant le dépôt de soufre et de bromure de soufre est siphonné dans un récipient propre ; il n'a pas l'odeur de ce dernier composé et ne contient, comme impureté, que de l'acide sulfurique. Les quantités de bromure de soufre et d'acide sulfurique ainsi

⁽²⁴⁾ BODROUX, *C. R.*, 160 (1915), p. 206.

formés paraissent en rapport avec la richesse du produit initial en brome libre.

Un procédé d'obtention extemporanée d'acide bromhydrique exempt de brome libre consiste à agiter vigoureusement le produit avec un globule de mercure jusqu'à décoloration, puis à décantier aussitôt. Le brome est fixé par le métal en même temps qu'une partie de celui-ci réagit sur l'acide, mais j'ai vérifié que la présence du bromure de mercure ne modifiait en aucune façon le rendement des opérations ultérieures. En outre, le sel de mercure peut être récupéré.

Préparation du bromure de n-butyle

(*Bromo-1-butane*)



La technique a été donnée par O. Kamm et Marvel (*loc. cit.*)⁽²⁵⁾. Elle comporte l'addition d'acide sulfurique (2 mol.-g.) au mélange d'alcool *n*-butylique (1 mol.-g.) et d'acide bromhydrique aqueux à 48 o/o (1,5 mol.-g.). Le rendement, je l'ai constaté, dépasse 92 o/o.

Par la méthode de Fournier (*loc. cit.*)⁽¹⁹⁾, en mettant en œuvre 148 g. d'alcool butylique (P. E. : 116°8 à 117°2 sous 747 mm.), 348 g. de brome et 172 g. de benzène, je n'avais obtenu que 197 g. de bromure de *n*-butyle (théorie : 274 g. ; rendement : 72 o/o). Par contre, le procédé fournissait simultanément plus de 300 g. de bromure de phényle.

Préparation du bromure de β-phényléthyle

(*Phényl-2-bromo-1-éthane*)



Ce bromure, signalé par Grignard⁽²⁶⁾ en 1904, fut d'abord préparé par action d'une solution acétique d'acide bromhy-

⁽²⁵⁾ Voir aussi O. KAMM et C. S. MARVEL, *Organic Syntheses*, I (1921), p. 5.

⁽²⁶⁾ V. GRIGNARD, *C. R.*, 138 (1904), p. 1049 et *Bull.*, 31 (1904), p. 419.

drique sur la phényline de l'alcool phényléthylque ($C^6H^5 - O - CH^2 - CH^2 - C^6H^5$). Son premier auteur donnait : P. E. : 92° sous 11 mm. ou 217° - 218° sous 734 mm. avec légère décomposition.

Wolfsleben⁽²⁷⁾ en donne une préparation à partir du phényléthanol (55 g.) et du tribromure de phosphore (60 g.). Il prétend avoir obtenu 83 g. d'un halogénure bouillant à 92° sous 11 mm. ou 94° sous 13 mm. La théorie indique 83 g. 4. Je n'ai jamais retrouvé d'aussi bons rendements que cet auteur.

Norris et ses collaborateurs (*loc. cit.*)⁽²⁴⁾ adaptent à cette synthèse leur méthode générale de distillation lente du mélange acide et alcool. Ils donnent comme rendement 86 o/o et pour P. E. : 108° - 112° sous 17 mm., ce qui semble un peu trop voisin du point d'ébullition de l'alcool. J'ai expérimenté leur procédé sans dépasser 70 o/o.

Dox⁽²⁸⁾, par la méthode de Kamm et Marvel (*loc. cit.*)⁽²²⁾, annonce un rendement de 71 o/o en un liquide bouillant de 79° à 81° sous 4 mm. et possédant une odeur analogue à celle du chlorure de benzyle mais moins irritante.

Voici la méthode que j'ai adoptée : dans un ballon à col court de 1500 cm³, on introduit 122 g. de phényléthanol (P. E. : 104° sous 12 mm.) et 732 g. d'acide bromhydrique aqueux et incolore à 48 o/o. On adapte au ballon un réfrigérant à reflux, puis un agitateur mécanique conçu de telle sorte que ses palettes tournent dans le plan de séparation des deux substances précédentes non miscibles. On chauffe pendant huit heures au bain-marie bouillant en agitant sans cesse. Après refroidissement, la couche supérieure contenant le bromure est isolée dans une ampoule à décantation, lavée avec de l'acide sulfurique froid pour éliminer le phényléthanol non attaqué, puis à l'eau, au carbonate de sodium et de

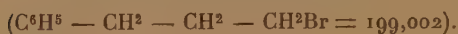
(27) WOLFSLEBEN, *Lieb. Ann.*, 395 (1913), p. 114.

(28) A. W. DOX, *J. of the Ann. Chem. Soc.*, 46 (1924), p. 2844.

nouveau à l'eau. Finalement, on reprend par l'éther, sèche la solution étherée sur carbonate de potassium, chasse l'éther et distille. Le rendement, après rectification, est de 150 g. (théorie : 185 g. ; rendement : 81 o/o).

Le bromure de β -phényléthyle est un liquide incolore, légèrement lacrymogène et d'odeur irritante. Il bout à 100° sous 18 mm.

Préparation du bromure de γ -phénylpropyle
(Phényl-3-bromo-1-propane)



Ce bromure, comme le précédent, fut signalé par Grignard (*loc. cit.*) ⁽²⁶⁾ comme résultant de l'action de l'acide bromhydrique en solution acétique sur la phényline phénylpropylique $C^6H^5 - O - CH^2 - CH^2 - CH^2 - C^6H^5$. C'est un liquide bouillant vers 110° sous 12 mm.

Braun ⁽²⁹⁾ le prépare de même et donne : P. E. : 118°-119° sous 17 mm.

Norris (*loc. cit.*) ⁽²¹⁾, par sa méthode, arrive à un rendement de 63 o/o en un produit bouillant à 128°-129° sous 29 mm.

Enfin Rupe et Burgin ⁽³⁰⁾, par action du tribromure de phosphore sur le phénylpropanol, préparent avec un rendement de 83 o/o un halogénure bouillant à 109° sous 11 mm. Mais en vérifiant leur technique, j'ai constaté, au cours des lavages, la formation fréquente d'émulsions lentes à se résoudre.

J'ai adopté la méthode indiquée précédemment au sujet du phényl-2-bromo-1-éthane. A partir d'un phénylpropanol de P. E. : 131°-132° sous 22 mm., la moyenne des rendements oscille vers 78 o/o (le plus faible étant déjà 72 o/o), pour un poids d'acide bromhydrique égal à cinq fois celui de l'alcool au lieu de six.

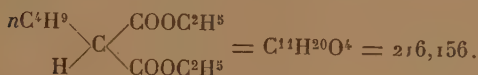
⁽²⁹⁾ J. V. BRAUN, *Ber.*, 43 (1910), p. 2842.

⁽³⁰⁾ H. RUPE et J. BURGİN, *Ber.*, 43 (1910), 177.

On pourrait objecter que ce procédé exige de notables quantités d'acide, mais il m'a toujours été possible de régénérer par distillation la presque totalité de l'acide non entré en réaction, puis, par barbotage ou par mélange avec un produit plus concentré, de remonter son titre légèrement diminué. La densité, en effet, tombe de 1,48 à 1,40 environ.

§ 2. — PRÉPARATION DES ÉTHERS MALONIQUES SUBSTITUÉS

1. — *Mono-n-butyl-malonate d'éthyle* (*Méthylolate d'éthyle-2-hexanoate d'éthyle*).



Cet éther malonique monosubstitué est actuellement préparé pour la synthèse du soneryl (acide *n*-butyl-éthyl-barbiturique) découvert par Tiffeneau et Layraud ⁽³¹⁾. On peut donc s'en procurer aisément dans le commerce, mais il est préférable, et d'ailleurs facile, de le préparer au laboratoire à partir de matières premières soigneusement purifiées.

Préparation par alcoylation du malonate.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à robinet, on commence par préparer une solution d'éthylate de sodium en introduisant 23 g. de sodium (1 at.-g.) dans douze fois son poids d'alcool absolu, soit 276 g. Il importe, pour le rendement de l'alcoylation subséquente, que l'alcool soit rigoureusement anhydre. Puis, avec l'ampoule, on verse lentement, dans la solution encore chaude, 160 g. de malonate d'éthyle (1 mol.-g.) fraîchement redistillé. On ne constate pas la formation d'un précipité permanent, mais si, l'opération terminée, la température du milieu

(31) TIFFENEAU et LAYRAUD, *Bull. Sc. pharmac.*, 31 (1924), p. 132.

s'abaisse, il se produit un trouble suivi d'une prise en masse gélatineuse. Sans attendre ce phénomène, on introduit goutte à goutte 137 g. de bromure de butyle normal (1 mol.-g.). Un précipité blanc, granuleux et dense de bromure de sodium se dépose sur le fond du ballon dont le contenu s'échauffe. On achève la réaction en portant l'appareil sur le bain-marie et en chauffant environ deux ou trois heures — jusqu'à ce qu'une goutte du liquide, prélevée avec un tube effilé, ne bleuisse plus le papier de tournesol préalablement humecté d'eau.

On chasse, par distillation sous pression réduite, le plus possible d'alcool. On verse ensuite dans le ballon une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le bromure de sodium, puis on soumet à une nouvelle distillation qui fournit encore une petite quantité d'alcool. Le résidu est épuisé à l'éther. La solution éthérée, séchée sur sulfate de sodium, donne, après distillation et deux rectifications, 167 g. de n-butyl-malonate d'éthyle bouillant à $127^{\circ}5$ - 128° sous 13 mm. Le rendement est $r_1 = 77$ o/o.

Levene et Taylor ⁽³²⁾, en employant l'iodure au lieu du bromure, obtiennent un éther bouillant à 122° sous 12 mm. avec un rendement de 75 o/o.

Adams et Marvel ⁽³³⁾, à partir du bromure, indiquent un rendement de 89 à 92 o/o, mais leur éther bout dans un intervalle de 5 degrés de 235° à 240° sous la pression ordinaire.

Préparation par éthérification de l'acide correspondant.

Le dibutylmalonate d'éthyle bouillant à 151° - 152° sous 18 mm., je pensais bien l'avoir séparé du monobutylmalonate par quelques rectifications soignées. Pour le vérifier, j'ai

⁽³²⁾ P. A. LEVENE et F. A. TAYLOR, *Journ. Biol. Chem.*, 54, (1922), p. 353.

⁽³³⁾ R. ADAMS et C. MARVEL, *J. of the Am. Chem. Soc.*, 42 (1920), p. 316, *Organic Syntheses*, 4 (1925), p. 11.

comparé son indice de réfraction avec celui du produit de réétherification suivant.

Quelques grammes de monobutylmalonate d'éthyle précédemment obtenu sont traités par une solution de potasse aqueuse à 30 o/o à l'ébullition, pendant une heure environ. Après refroidissement, le mélange est épuisé à l'éther pour enlever la partie non saponifiée. L'acide mono-substitué, régénéré de la solution aqueuse de son sel de potassium, est étherifié par chauffage pendant dix heures au bain-marie avec 10 o/o de son poids d'acide sulfurique et un grand excès d'alcool absolu. L'éther éthylique obtenu possède un point d'ébullition de 127° sous 13 mm. et un indice de réfraction $n_D^{23,2} = 1,4223$ comme l'éther d'alcoylation directe.

Analyses :

Subst. : 0 g. 1756; CO_2 : 0 g. 3927; OH^2 : 0 g. 1507; trouvé : C o/o = 60,99; H o/o = 9,60; calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$: C o/o = 61,07; H o/o = 9,32.

Propriétés.

Liquide incolore, inodore, insoluble dans l'eau. Son point d'ébullition varie selon les auteurs.

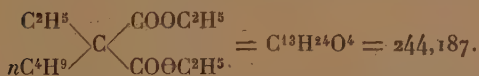
Préparations précédentes : $127^{\circ}5$ - 128° sous 13 mm.

Tiffeneau et Layraud (*loc. cit.*) : 134° - 138° sous 20 mm. ou 238° - 242° sous p. o.

Levene et Raper (*loc. cit.*) : 122° sous 12 mm.

Adams et Marvel (*loc. cit.*), 130° - 135° sous 20 mm. ; 140° - 145° sous 40 mm. ; ou 235° - 240° sous 760 mm.

2. — Ethyl-n-butyl-malonate d'éthyle (Diméthylate d'éthyle-3-3-heptane).



Stanley Raper ⁽³⁴⁾ le prépara par action de l'iodure de

(34) H. STANLEY RAPER, *J. chem. Soc.*, 91 (1907), p. 1837.

butyle normal sur le mono-éthyl-malonate d'éthyle. Le produit obtenu bouillait de 235° à 245°; il n'est pas douteux que cet auteur n'isola pas un corps pur.

Tiffeneau et Layraud (*loc. cit.*)⁽³⁵⁾, au cours de leur préparation du sonéryl, signalèrent en effet que l'éther éthyl-butyl-malonique, obtenu par la méthode habituelle à partir d'un dérivé monobutylé de P. E. : 134°-138° sous 20 mm., était parfois souillé de petites quantités d'éther dibutylmalonique et même d'éther diéthylmalonique. Pour obtenir un produit pur, ils durent avoir recours à la méthode de Michael⁽³⁶⁾.

Ces savants ont donné pour point d'ébullition :

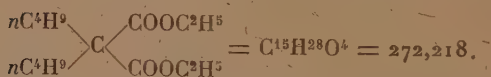
Stanley Raper, 235°-245°.

Tiffeneau et Layraud, 240°-245° sous 770 mm. ou 140°-145° sous 15 mm.

Cependant, la méthode de Michael est longue. J'ai réussi, à partir du mono-*n*-butyl-malonate d'éthyle préparé ci-dessus à l'état pur, et en sacrifiant un peu les rendements par un plus grand nombre de rectifications, à obtenir un produit pur. Son point d'ébullition est 128° sous 13 mm. et son indice de réfraction $n_D^{23,2} = 1,4286$. Levene et Taylor (*loc. cit.*)⁽³²⁾ donnent pour l'indice $n_D^{20} = 1,4284$ et pour la densité $D_4^{20} = 0,9646$.

3. — Di-*n*-butyl-malonate d'éthyle

(Diméthylolate d'éthyle-5-5-nonane)



Levene et Cretcher⁽³⁷⁾ obtiennent ce diéther par action de l'éthylate de sodium et de l'iodure de butyle normal sur la malonate, mais ils n'isolent pas intermédiairement le dérivé

⁽³⁵⁾ Voir aussi : TIFFENEAU, *Bull.* (4), 33 (1923), p. 186.

⁽³⁶⁾ MICHAEL, *J. prakt. Ch.* (2), 72 (1906), p. 538.

⁽³⁷⁾ P. A. LEVENE et L. H. CRETCHER, *Journ. Biol. Chem.*, 33 (1918), p. 507.

monobutylé. Après la fixation du premier groupe butyle dans la molécule du malonate, ils introduisent dans le mélange réactionnel une solution d'éthylate de sodium préparée à part, puis la quantité équimoléculaire d'iodure de butyle. Après un traitement non indiqué, les auteurs obtiennent le dibutyl-malonate d'éthyle bouillant à 153° - 154° sous 14 mm. (corrigé).

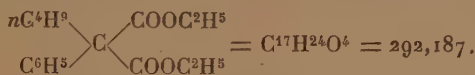
J'ai trouvé préférable d'isoler intermédiairement le mono-butyl-malonate et de procéder sur ce composé à une seconde alcoylation avec le bromure de butyle. Les meilleurs rendements obtenus furent $r_1 = 77$ o/o pour la première substitution et $r_2 = 74$ o/o pour la seconde, soit, pour l'opération totale $R = 55$ o/o. Le dibutyl-malonate d'éthyle isolé bouillait à 151° - 152° sous 18 mm.

Propriétés.

Les auteurs cités ne les ont pas indiquées. C'est un liquide incolore, inodore, de consistance un peu huileuse. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, insoluble dans l'eau. Sa densité est $d_4^0 = 0,964_3$ ou $d_4^{20} = 0,945_7$, et son indice de réfraction $n_D^{23,2} = 1,432_7$ ou $n_D^{20} = 1,434_1$.

4. — n-butyl-phényl-malonate d'éthyle

(Phényl-2-méthylate d'éthyle-2-hexanoate d'éthyle)



On sait qu'il est impossible d'introduire directement sur le malonate d'éthyle le groupement C^6H^5 . Il en est de même avec le butyl-malonate d'éthyle.

Préparation à partir du mono-phényl-malonate d'éthyle.

On se procure d'abord le phényl-malonate par action de l'oxalate d'éthyle sur le phényl-acétate d'éthyle et destruction

du groupe carbonyle CO. On introduit ensuite, par le procédé ordinaire le radical butyle avec un rendement voisin de 58 o/o.

Analyse :

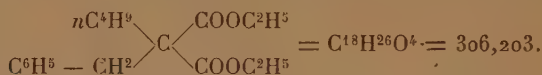
Subst. : 0 g. 1720; CO² : 0 g. 4400; OH² : 0 g. 1284; trouvé : C o/o = 69,76; H o/o = 8,35; calculé pour C¹⁷H²⁴O⁴ : C o/o = 69,82; H o/o = 8,28.

Propriétés.

Liquide incolore, inodore, légèrement visqueux, soluble dans les solvants organiques usuels, insoluble dans l'eau.

Densité : D₄^{19,4} = 1,038. Indice de réfraction : n_D^{19,4} = 1,4881.

5. — *n-butyl-benzyl-malonat d'éthyle*
(Phénométhyl-2-méthylate d'éthyle-2-hexanoate d'éthyle)



Ce corps a été signalé par Dox et Yoder (³⁸) au cours de recherches sur les propriétés hypnotiques des uréides, mais ces auteurs n'ont obtenu qu'un produit bouillant dans un intervalle de huit degrés sans en préciser autrement les constantes.

Préparation à partir du mono-n-butyl-malonate d'éthyle.

216 g. de *n*-butyl-malonate d'éthyle (1 mol.-g.) sont introduits dans une solution d'éthylate de sodium (sodium : 23 g. et alcool absolu : 276 g.). Au liquide encore tiède, on ajoute goutte à goutte 128 g. de chlorure de benzyle (1 mol.-g.) et on termine la réaction en chauffant au bain-marie jusqu'à

(³⁸) A. W. DOX et L. YODER, *J. of the Am. chem. Soc.*, 44 (1922), p. 1144.

neutralité au tournesol. Après distillation de l'alcool, addition d'eau, épuisement à l'éther et rectification, on recueille 140 g. de *n*-butyl-benzyl-malonate d'éthyle bouillant à 187° sous 15 mm., soit avec un rendement $r_2 = 45$ o/o.

Préparation à partir du mono-benzyl-malonate d'éthyle



Conrad (*loc. cit.*)⁽³⁹⁾ a, le premier, préparé ce corps par benzylation de l'éther malonique; il en donne le P. E. : 300°. Claisen et Crismer⁽³⁹⁾ l'obtiennent par réduction de l'acide benzalmalonique $C^6H^5 - CH = C(COOH)^2$ au moyen de l'amalgame de sodium. Fittig et Röders⁽⁴⁰⁾, reprenant la méthode de Conrad, indiquent 50 o/o pour le rendement en dérivé monobenzylé (P. E. : 169° sous 12 mm.) et signalent la formation simultanée du dérivé dibenzylé.

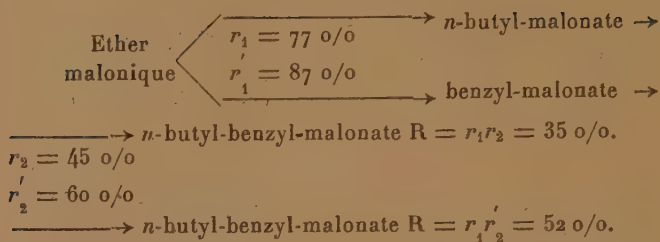
Il est possible cependant d'améliorer le rendement de Fittig en chassant l'alcool du mélange réactionnel sous une bonne pression réduite de sorte que la neutralité au tournesol ne soit sensiblement réalisée qu'après — et non avant — cette opération. Avec un alcool rigoureusement absolu, du chlorure de benzyle (1 mol.-g.) et du malonate d'éthyle (2 mol.-g.) redistillés avant l'usage, j'ai obtenu le rendement maximum de 87 o/o en un produit visqueux, incolore, bouillant à 195° sous 22 mm.

En fixant sur ce mono-benzyl-malonate le groupe *n*-butyle par la méthode déjà décrite, on obtient un *n*-butyl-benzyl-malonate d'éthyle bouillant encore à 187° sous 15 mm. Les rendements sont meilleurs avec l'iodure de butyle qu'avec le bromure, ils atteignent 60 o/o.

En résumé, l'ordre des alcoylations n'est pas indifférent comme le fait ressortir le tableau suivant :

⁽³⁹⁾ CLAISEN et CRISMER, *Lieb. Ann.*, 218 (1883), p. 139.

⁽⁴⁰⁾ FITTIG et RÖDERS, *Lieb. Ann.*, 256 (1890), p. 91.



Préparation par éthérification du diacide correspondant.

J'ai éprouvé de grandes difficultés pour obtenir un produit pur au point de vue spectrographique et je n'y suis en réalité parvenu qu'en le saponifiant, puis en le soumettant à une rééthérification. On verra dans le paragraphe « Saponification » comment je suis passé au terme di-acide et, sous le titre « Éthérification », une méthode relative aux mono-acides mais qu'il est simple d'appliquer aux di-acides.

Après quatre rectifications seulement, j'ai obtenu un di-éther pur. L'analyse et les propriétés suivantes se rapportent à ce produit.

Analyse :

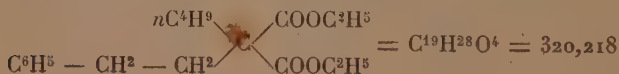
Subst. : 0 g. 1626; CO_2 : 0 g. 4198; OH^2 : 0 g. 1287; trouvé : C o/o = 70,41; H o/o = 8,86; calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{26}\text{O}^4$: C o/o = 70,54; H o/o = 8,56.

Propriétés.

Liquide incolore, presque inodore, de consistance huileuse, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et insoluble dans l'eau. Son point d'ébullition est identique à celui du produit de synthèse directe : 187° sous 15 mm.

Densité : $D_{20}^{19,4} = 1,026$. Indice de réfraction : $n_D^{19,4} = 1,4850$.

6. — *n-butyl-(β -phényléthyl)-malonate d'éthyle*
(*Phényl-1-diméthylate d'éthyle-3-3-heptane*).



La synthèse de ce diéther non encore signalé dans la littérature peut être réalisée par l'une des voies suivantes.

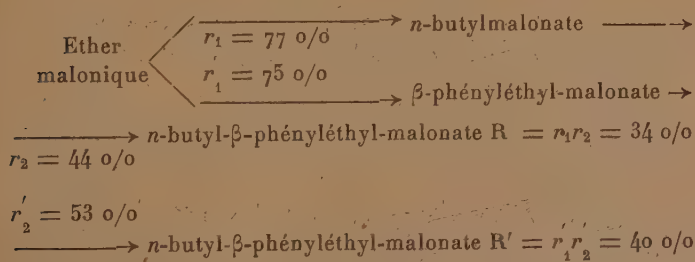
Préparation au départ du mono-n-butyl-malonate d'éthyle.

Sur le butylmalonate d'éthyle sodé, en milieu alcoolique, on fait réagir le bromure de β -phényléthyle à la manière ordinaire. Le rendement de cette seconde alcoylation est $r_2 = 44$ o/o, d'où, à partir du malonate, puisque $r_1 = 77$ o/o, $R = r_1 r_2 = 34$ o/o environ. Le diéther ainsi obtenu bout à 208° sous 18 mm.

Préparation au départ du mono-(β -phényléthyl)-malonate d'éthyle.

a) *Par la méthode classique* (chute d'halogénure dans le dérivé sodé).

Comme dans le cas du butylbenzylmalonate d'éthyle, j'ai trouvé un avantage appréciable à opérer les alcoylations dans cet ordre. Je résumerai ainsi mes résultats.



Le β -phényléthyl-malonate séparé et purifié avant la seconde alcoylation bouillait à $184-185^\circ$ sous 15 mm. (le di- β -phényléthyl-malonate d'éthyle bout à 248° sous 13 mm.). Différents savants l'avaient déjà signalé et donnaient les chiffres suivants :

Fischer et Schmitz ⁽⁴¹⁾, P. E. : 178-182° sous 16 mm. ;
R = 60 o/o.

Leuchs et Reinhart ⁽⁴²⁾, P. E. : 185° sous 15 mm. ;
R = 80 o/o.

Rupe et Wolfsleben (*loc. cit.*) ⁽²⁷⁾, P. E. : 179° sous 10 mm. ;
R = 80 o/o.

Cohen et collaborateurs ⁽⁴³⁾, P. E. : 163-167° sous 12 mm. ;
R = 40-50 o/o.

Dox (*loc. cit.*) ⁽³⁸⁾, P. E. : 142-143° sous 2 mm. ;
296-298° sous 741 mm. ; R = 68 o/o.

Les rendements varient donc du simple au double selon les auteurs, mais j'ai constaté qu'il fallait attribuer ces différences à la plus ou moins bonne qualité de l'alcool absolu employé. D'autre part, il est possible de les améliorer en augmentant la quantité d'éther malonique par rapport à celle d'halogénure ; par exemple, pour un rapport moléculaire :

$$\frac{\text{Ether malonique}}{\text{Halogénure}} = \frac{2}{1}$$

R passe de 75 à 85 o/o de la théorie (Cohen indique même 95 o/o) et pour un rapport de 2,5 à 1, R devient 90 o/o.

L'application de cette règle « Augmentation du rapport éther-halogénure » sera limitée pratiquement par le prix relatif des substances mises en œuvre.

b) *Par la méthode inverse* (chute du dérivé sodé dans l'halogénure).

Dans la première phase de la synthèse — monoalcoylation du malonate — on obtient toujours, par la méthode classique, d'une part, une certaine quantité de dérivé dialcoylé et d'autre part la quantité équimoléculaire correspondante

⁽⁴¹⁾ E. FISCHER et W. SCHMITZ, *Ber.*, 39 (1906), p. 2208.

⁽⁴²⁾ H. LEUCHS et F. REINHART, *Ber.*, 57 (1924), p. 1210.

⁽⁴³⁾ J. COHEN, J. MARSHALL et H. E. WOODMAN, *J. chem. Soc.*, 107 (1915), p. 895.

d'éther malonique non transformé. Pour réduire la formation du dérivé diacyolé, et vérifier en même temps l'hypothèse proposée par Meyer et Jacobson au sujet du mécanisme de cette réaction (voir partie théorique), j'ai procédé aux expériences suivantes :

1. — *Chute de malonate sodé dans le bromure de β -phényléthyle.*

Deux ballons à col court en pyrex, A et B, de même capacité, sont installés comme le montre la figure au voisinage l'un de l'autre dans deux bains-marie. Chacun est surmonté d'un réfrigérant ascendant, C et D. Par le haut de C, un robinet à trois voies permet de faire communiquer à volonté

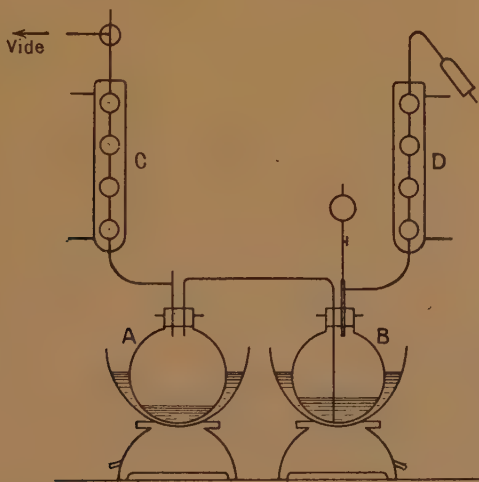


Fig. 1.

l'atmosphère du ballon soit avec l'air extérieur, soit avec la trompe à eau. Un tube en U, à branches inégales, relie le col de A au fond de B. Les bouchons, comme toujours, sont de liège. Celui de B laisse passer le tube d'une ampoule à robinet. Enfin D porte à sa partie supérieure un tube desséchant à chlorure de calcium.

On prépare d'abord dans B de l'éthylate de sodium à la manière habituelle, puis on y introduit le malonate d'éthyle. La sodation terminée, et tout en maintenant à douce température le contenu de B, on relie A à la trompe pendant des temps très courts : le dérivé sodé est aspiré de B vers A et tombe, par petites fractions, avec la vitesse désirée, dans le bromure de β -phényléthyle qui se trouve donc en excès par rapport au malonate pendant la durée de l'alcoylation.

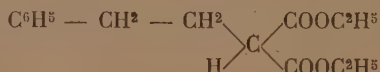
La double décomposition entre le malonate d'éthyle sodé et l'halogénure n'est pas instantanée car si on prend la réaction du contenu de A à différentes époques, on constate qu'elle est nettement alcaline aussitôt après chaque affusion de dérivé sodé pour diminuer ensuite assez rapidement. L'alcalinité du milieu est très faible après quelques minutes pour des affusions de l'ordre de 2 à 3 cm³ ; je n'attends pas la neutralité complète pour continuer la manœuvre. Les réactifs mélangés dans A sont chauffés encore une heure environ et l'opération est poursuivie comme dans la méthode classique.

Ce mode opératoire donne seulement 60 o/o de rendement en dérivé monoalcoylé au lieu de 75 o/o par la méthode classique et le dérivé dialcoylé constitue encore les fractions supérieures du distillat. Un second essai a donné 65 o/o.

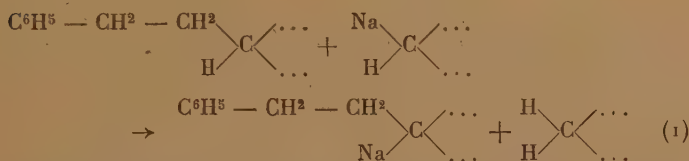
2. — *Chute de mono-(β -phényléthyl)-malonate d'éthyle sodé dans le bromure de n-butyle.*

Au lieu de faire un troisième essai par le procédé ci-dessus, j'ai réalisé dans les mêmes conditions la seconde alcoylation du malonate. Le rendement fut alors un peu inférieur à 50 o/o, au lieu de 53 par la méthode classique.

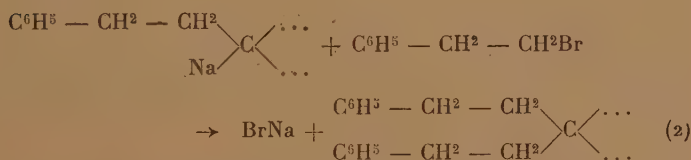
Les résultats précédents ne semblent pas militer en faveur de l'hypothèse à vérifier. D'après cette hypothèse, en effet, le composé :



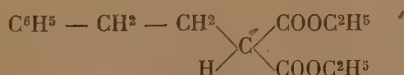
devrait réagir, dès sa formation, sur le malonate monosodé en excès pour donner :



puis, par addition d'halogénure, le nouveau dérivé sodé conduirait à :



Or, dans la méthode des chutes en ordre inverse, il n'est pas vraisemblable que la réaction (1) se produise : d'une part, le milieu n'est plus alcalin, mais sensiblement neutre ; d'autre part, le malonate sodé tombe dans un excès d'halogénure au lieu du contraire. L'halogénure en excès réagira sur le malonate sodé jusqu'à double décomposition totale, le malonate sodé ayant plus d'affinité pour l'halogénure que pour :



c) *Par une méthode mixte.*

La recherche d'une autre explication des faits conduit à penser que le malonate d'éthyle monosodé préparé par la méthode classique doit contenir simultanément du malonate disodé et la quantité équimoléculaire de malonate libre. Le procédé habituel consiste en effet à laisser tomber une molécule d'éther malonique dans une molécule d'éthylate de sodium en solution alcoolique. Il semble que l'excès du

second par rapport au premier, du début à la fin de sa production doit favoriser la formation du dérivé disodé.

J'ai réalisé une monoalcoylation dans l'appareil décrit ci-dessus, en préparant le malonate monosodé de la manière suivante : A contient l'éther malonique, B l'éthylate de sodium ; on introduit lentement le contenu de B dans A de sorte que l'éther malonique en excès par rapport à l'alcoolate ne devrait pas, théoriquement, donner de dérivé disodé. Par l'ampoule à robinet, on introduit un peu d'alcool absolu pour rincer B, on fait passer ce liquide vers A, puis on change le sens du tube en U de sorte que sa grande branche plonge au fond de A. B reçoit ensuite la quantité calculée d'halogénure et l'opération se poursuit de A vers B comme dans l'expérience 1. Les rendements d'un tel procédé sont voisins de 60 0/0 comme ci-dessus.

Je n'ai pas poursuivi systématiquement les essais dans cette voie. Cependant, quelques préparations isolées faites ultérieurement m'ont démontré que l'augmentation du rapport $\frac{\text{éther malonique}}{\text{sodium}}$ (avec $\frac{\text{halogénure}}{\text{sodium}} = 1$) améliorerait notablement le rendement en monoalcoylé. La transformation :

Malonate libre + malonate disodé $\rightarrow$ malonate monosodé
n'a pas la rapidité des réactions minérales de précipitation, mais il n'est pas démontré qu'elle soit réversible. L'addition de malonate libre au système favorise l'obtention du dérivé monosodé aux dépens du disodé.

Analyse du n-butyl-(β -phényléthyl)-malonate d'éthyle :

Subst. : 0 g. 1689 ; CO_2 : 0 g. 4397 ; OH^2 : 0 g. 1331 ; trouvé :
C 0/0 = 71,00 ; H 0/0 = 8,81 ; calculé pour : $\text{C}^{19}\text{H}^{28}\text{O}^4$:
C 0/0 = 71,20 ; H 0/0 = 8,82.

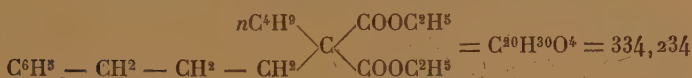
Propriétés.

Liquide incolore, peu odorant, légèrement visqueux, soluble dans les solvants organiques usuels, insoluble dans l'eau.

P. E. : 203° sous 15 mm. ou 205° sous 17 mm.

Densité : $D_4^{19,2} = 1,0146$. Indice de réfraction : $n_D^{19,2} = 1,4817$.

7. — *n-butyl-(γ-phénylpropyl)-malonate d'éthyle*
(*Phényl-1-diméthylate d'éthyle-4-4-octane*)



Ce nouveau diéther peut, comme le précédent, être obtenu par deux voies différentes.

Préparation au départ du mono-n-butyl-malonate d'éthyle.

Le rendement est, ici encore, voisin de 35 o/o, à partir du malonate d'éthyle.

Le produit obtenu a pour point d'ébullition 213° sous 15 mm.

Préparation au départ du mono-(γ-phénylpropyl)-malonate d'éthyle.

Ce mono-éther a été signalé par Braun et Kruber ⁽⁴⁴⁾, Przewalski ⁽⁴⁵⁾ et Leuchs et Sander ⁽⁴⁶⁾. La comparaison de leurs conditions expérimentales et de leurs résultats avec ceux que j'ai trouvés en appliquant la méthode classique est instructive et corrobore l'opinion précédente au sujet du déplacement de la réaction :

Malonate libre + malonate disodé → malonate monosodé.

⁽⁴⁴⁾ J. V. BRAUN et O. KRUBER, *Ber.*, 45 (1912), p. 386.

⁽⁴⁵⁾ E. S. PRZEWALSKI, *Centr. Bl.* (1923) (3), p. 665.

⁽⁴⁶⁾ H. LEUCHS et P. SANDER, *Ber.*, 58 (1925), p. 2200.

	Ether malonique (mol. gr.)	Sodium (at. gr.)	Halogénure (mol. gr.)	Rendement o/o	P. E.
Méthode classique	1	1	1	52,5	195-197°/14 mm.
Braun-Kruber	1,5	1,5	1	60	189-194°/13 mm.
Leuchs-Sander	1	0,5	0,5	77,5	190-192°/13 mm.

La seconde alcoylation (par le bromure de *n*-butyle) s'opère avec un rendement de 63 o/o, soit $52,5 \times 63 = 33$ o/o à partir de l'éther malonique.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1802; CO₂ : 0 g. 4730; OH² : 0 g. 1472; trouvé : C o/o = 71,58; H o/o = 9,14; calculé pour : C²⁰H³⁰O⁴ : C o/o = 71,80; H o/o = 9,05.

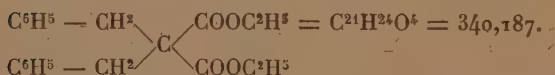
Propriétés.

Liquide incolore, inodore, légèrement visqueux. Ses solubilités sont celles de son homologue inférieur.

Il bout à 212-213° sous 15 mm.

Sa densité est $D_4^{19} = 1,007_4$ et son indice de réfraction $n_4^{19} = 1,4815$.

8. — Dibenzyl-malonate d'éthyle (Diphénométhyl-2-2-propanedioate d'éthyle)



C'est un liquide encore plus visqueux que le monobenzyl-malonate d'éthyle, signalé par Conrad (*loc. cit.*)⁽⁵⁾, préparé par Lellmann⁽⁴⁷⁾, Thomas⁽⁴⁸⁾, Bischoff et Siebert⁽⁴⁹⁾, Dœbner et Kernsten⁽⁵⁰⁾, etc...

⁽⁴⁷⁾ E. LELLMANN et G. SCHLEICH, *Ber.*, 20 (1887), p. 439.

⁽⁴⁸⁾ S. THOMAS, *Rec. Trav. Pays-Bas*, 6 (1887), p. 88.

⁽⁴⁹⁾ BISCHOFF et SIEBERT, *Lieb. Ann.*, 239 (1887), p. 97.

⁽⁵⁰⁾ O. DÖBNER et M. KERNSTEN, *Ber.*, 38 (1905), p. 2738.

Il bout à 250° sous 40 mm. Thomas réussit à l'obtenir à l'état solide : le point de fusion était 13° - 14° .

On le prépare par sodation du monobenzylmalonate d'éthyle et action subséquente du chlorure de benzyle, ou bien encore, comme je l'ai essayé, sans isoler intermédiairement le dérivé monobenzylé, selon la méthode préconisée par Levene et Cretcher pour la préparation du di-n-butyl-malonate d'éthyle. Dans chacun de ces deux cas, le rendement est voisin de 75 o/o et le dibenzylmalonate d'éthyle obtenu bout à 238° sous 22 mm.

Comme pour le n-butyl-benzyl-malonate d'éthyle, pour obtenir un composé spectrographiquement pur, j'ai dû éthérifier le diacide correspondant par un grand excès d'alcool éthylique absolu, en présence d'acide sulfurique comme catalyseur. Le produit de rééthérification bout, comme le précédent, à 238° sous 22 mm. et son indice de réfraction est $n_D^{20} = 1,5308$.

CHAPITRE II

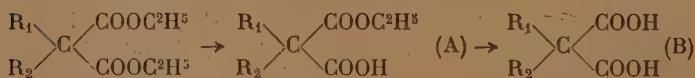
SAPONIFICATION DES ÉTHERS MALONIQUES DIALCOYLÉS

Partie théorique.

La saponification des éthers maloniques s'opère avec une facilité plus ou moins grande selon que zéro, un ou deux atomes d'hydrogène du malonate d'éthyle sont substitués par autant de radicaux monovalents.

Alors que le malonate d'éthyle et ses dérivés monosubstitués se laissent saponifier par les solutions aqueuses de potasse à 30 o/o, à chaud et rapidement, le diéther disubstitué exige la présence de l'alcool et une ébullition prolongée. C'est le principe de la méthode de Michael (*loc. cit.*) ⁽⁶⁾ pour la séparation de ces différents produits.

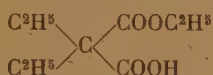
Les éthers maloniques disubstitués eux-mêmes offrent une résistance variable aux agents de saponification et l'on conçoit, étant donnée l'existence de deux fonctions éther-sel, une transformation partielle ou totale selon le schéma



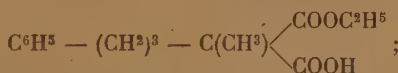
La demi-saponification des éthers maloniques constitue une opération vraiment difficile et ne réussit que dans des conditions expérimentales assez étroites. On en connaît quelques exemples. Dumesnil ⁽⁵¹⁾, en portant à l'ébullition une

⁽⁵¹⁾ DUMESNIL, *C. R.*, 172 (1921), p. 1043.

solution alcoolique renfermant, pour 1 mol.-g. de diéthylmalonate d'éthyle, 2,5 mol.-g. de soude caustique (soit 1 fois 1/4 la quantité théorique), constate la transformation du diéther en un mélange de sels de sodium de l'acide diéthylmalonique et de l'acide-éther

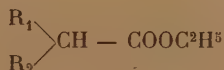


M^{lle} Freylon ⁽⁵²⁾ dans sa thèse signale des cas semblables. D'autres fois, même en employant davantage d'alcali, il est impossible de dépasser le stade éther-acide. C'est ainsi que par chauffage du (γ-phénylpropyl)-méthyl-malonate d'éthyle pendant 2 heures 1/2 avec 2 mol. de potasse hydro-alcoolique, Braun et Kirschbaum ont obtenu seulement l'éther-acide



ils attribuent la stabilité singulière de ce produit à la présence simultanée des groupes méthyle et γ-phényl-propyle. D'après ces auteurs ⁽⁵³⁾, la position en γ du phényle semble une condition optimum de résistance à toute action ultérieure des agents de saponification.

L'isolement du terme de passage (A) aurait présenté pour mes recherches l'avantage d'une préparation rapide de l'éther-sel



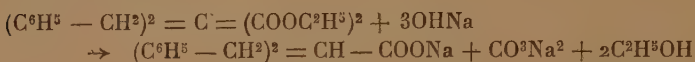
par simple chauffage et perte d'anhydride carbonique. Malheureusement, les essais de saponification partielle des éthers maloniques à poids moléculaires élevés ne m'ont pas donné de résultats satisfaisants.

Un phénomène tout à fait opposé aux précédents a été

⁽⁵²⁾ M^{lle} G. FREYLON, *Ann. chim. Phys.* (8), 20 (1910), p. 64.

⁽⁵³⁾ J. V. BRAUN et G. KIRSCHBAUM, *Ber.*, 47 (1914), p. 265.

signalé simultanément par Lellman et Schleich (*loc. cit.*)⁽⁴⁷⁾ et par Bischoff et Siebert (*loc. cit.*)⁽⁴⁹⁾. Ces auteurs ont montré que la saponification du dibenzylmalonate d'éthyle s'accompagne d'une décarboxylation et conduit, à côté de l'acide dibenzylmalonique, à une quantité variable d'acide dibenzylacétique. L'équation suivante rendrait compte de ce fait expérimental :



Thomas (*loc. cit.*)⁽⁴⁸⁾ améliora le procédé des auteurs précédents en opérant à froid.

Dans les travaux de ces différents savants, auxquels on peut joindre encore ceux de Hjelt⁽⁵⁴⁾, deux conditions techniques doivent être retenues :

1^o L'excès d'alcali (5 fois la quantité théorique) par rapport à l'éther ;

2^o Et surtout la haute concentration du milieu en potasse (20 g. de potasse caustique pour 20 à 30 cm³ d'alcool).

Je me suis alors attaché à effectuer la saponification des deux fonctions éthers-sels dans les meilleures conditions, c'est-à-dire avec un rendement suffisant, tout en évitant la décarboxylation ultérieure. Le plus souvent, je suis parvenu à préparer les di-acides avec un rendement de l'ordre de 90 o/o en employant quatre fois la quantité théorique de soude caustique en solution à 15 o/o seulement dans l'alcool à 95^o, à la température du bain-marie pendant dix heures.

Dans le cas du phényl-butyl-malonate d'éthyle, ce procédé n'a pas réussi : le diacide attendu était mélangé d'acide butyl-phényl-acétique en notable quantité. Quelques essais favorables avec une dose moitié moindre d'alcali et des durées de chauffage progressivement décroissantes indiquent le sens des recherches à effectuer en vue d'une amélioration du rendement en diacide.

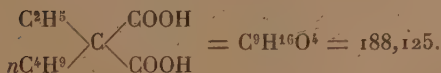
(54) E. HJELT, *Ber.*, 29 (1896), pp. 110 et 1864.

Au début de ces travaux, j'avais adopté la technique décrite plus loin dans la partie expérimentale. Mais le nombre considérable des cristallisations indispensables pour atteindre la pureté optique rend à la fois longues et pénibles ces synthèses en apparence très faciles. Finalement j'ai trouvé préférable d'opérer de la manière suivante.

Après la saponification par la soude en solution hydroalcoolique, une quantité notable du sel de sodium du diacide cherché est précipitée au fond du ballon à l'état cristallisé, tantôt microcristallin, tantôt lamellaire. J'ai alors isolé ces sels de sodium en nature avant de poursuivre le traitement de la solution par la méthode utilisée en premier lieu. Ce sel, en effet, est peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther ; je l'essore, le lave sur buchner rapidement avec de l'alcool à 80°, puis avec de l'éther. L'acide auquel il donne naissance, est toujours blanc du premier jet. C'est avec un tel acide que j'ai préparé la matière première destinée à l'étude de l'absorption ultra-violette. Au contraire, l'acide isolé du reste de la solution est toujours plus ou moins roux ; après quelques recristallisations, il est employé, après décarboxylation, à la préparation de l'amide correspondant au monoacide.

Partie expérimentale.

1. — *Acide éthyl-n-butyl-malonique* (*Diméthylolïque-3-3-heptane*)

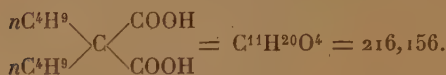


Ce produit solide fondant à 116° a été préparé par Raper (*loc. cit.*) ⁽³⁴⁾ en saponifiant le di-éther correspondant au moyen de la potasse aqueuse à 30 o/o. L'auteur n'indiquait pas de rendement.

D'autres savants l'ont signalé et décrit depuis en donnant P. F. : 115° (Levène et Taylor, *loc. cit.* ⁽³²⁾ ; Buell Meldrum ⁽⁵⁵⁾) ou, plus exactement, 116° (Tiffeneau, *loc. cit.* ⁽³¹⁾).

Il est de beaucoup préférable d'employer la potasse ou la soude en milieu alcoolique : le rendement est presque quantitatif.

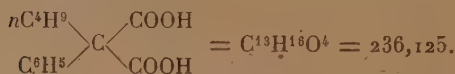
2. — *Acide di-n-butyl-malonique*
(*Diméthylolïque-5-5-nonane*)



Le di-éther, saponifié par la soude alcoolique, donne le diacide avec un rendement de 96 o/o. P. F. : 163° (fusion instantanée au bloc de Maquenne).

Levène et Cretcher (*loc. cit.*) ⁽³⁷⁾ procèdent à la saponification sur le mélange final après la dialcoylation, c'est-à-dire sans isoler le di-éther ; ils indiquent R = 84 o/o à partir du malonate d'éthyle. J'ai repris leurs expériences point par point, puis mes propres essais, notamment en majorant de 10 o/o la quantité de réactifs dans la seconde butylation, mais les meilleures valeurs trouvées pour R ne dépassèrent pas 54 o/o (procédé Levène) et 59 o/o (procédé classique).

3. — *Acide n-butyl-phényl-malonique*
(*Phényl-2-méthylolïque-2-hexanoïque*).



La saponification du butyl-phényl-malonate d'éthyle par la soude alcoolique en excès conduit non seulement au diacide, mais encore et surtout, par décarboxylation ultérieure, au monoacide.

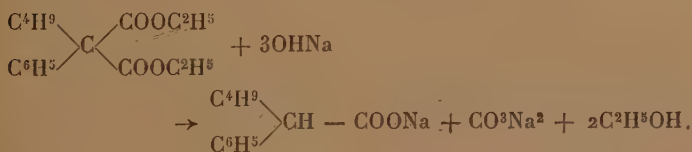
⁽⁵⁵⁾ W. BUELL MELDRUM, *Journ. of phys. Ch.*, 15 (1911), p. 482.

27 g. de *n*-butyl-phényl-malonate d'éthyle sont chauffés pendant 10 heures avec une solution alcoolique de soude caustique (soude : 30 g. ; eau : 30 cm³ ; alcool à 95° : 140 g.). Après addition de 100 cm³ d'eau, l'alcool est chassé par distillation et le résidu, refroidi, est épuisé à l'éther pour récupérer l'insaponifié. La solution étherée, après évaporation, ne laisse qu'un résidu de 0 cm³ 5 environ.

On décompose par l'acide chlorhydrique la solution aqueuse alcaline : une huile surnage qui ne semble pas se concréter. On épuise à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et chasse l'éther au bain-marie : le résidu huileux pèse environ 15 g., alors que la théorie indique 21 g. 8 de diacide. Abandonné en lieu frais, ce résidu cristallise partiellement ; essoré sur plaque poreuse, il donne 2 g. 8 de cristaux prismatiques qui, purifiés par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 95°, fondent à 153° : ils sont constitués par de l'acide *n*-butyl-phényl-malonique.

La plaque poreuse, pulvérisée, est épuisée au Soxhlet à l'éther pour récupérer l'huile, soit 12 g. Cette huile est entièrement soluble dans la solution de carbonate de sodium. Par distillation, elle passe intégralement de 179° à 184° sous 20 mm. et un second tour donne un produit bouillant à 182°-183° sous 20 mm. Un dosage volumétrique montre qu'il est constitué d'acide *n*-butyl-phényl-acétique.

L'équation suivante rendrait compte de la réaction précédente :



Si l'on répète la saponification en ramenant de 4 à 3 la proportion d'alcali et de 10 à 6 la durée de chauffage, le rendement en di-acide s'améliore notablement. Mais j'avais alors

assez de produit pour les mesures d'absorption et je n'ai pas poursuivi systématiquement l'étude de cette réaction.

Analyse :

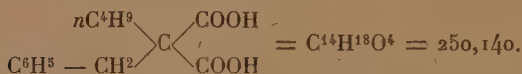
Subst. : 0 g. 1930; CO² : 0 g. 4657; OH² : 0 g. 1205; trouvé : C o/o = 65,80; H o/o = 6,99; calculé pour C¹³H¹⁶O⁴; C o/o = 66,07; H o/o = 6,83.

Propriétés.

Solide, soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, peu soluble dans l'eau froide et le tétrachlorure de carbone, davantage dans l'eau chaude.

P. F. : 153°.

4. — *Acide n-butyl-benzyl-malonique* (Phénométhyl-2-méthylotique-2-hexanoïque)



306 g. de *n*-butyl-benzyl-malonate d'éthyle sont chauffés au bain-marie pendant 10 heures avec une solution alcaline hydro-alcoolique contenant : soude caustique : 320 g. (4 fois la quantité théorique), eau : 320 g., alcool à 95° : 1460 g. Après distillation de l'alcool et refroidissement, la solution est épuisée à l'oxyde d'éthyle, avant tout autre traitement, pour extraire le diéther malonique non saponifié. Cette récupération ne donne presque rien. La portion aqueuse, additionnée d'acide chlorhydrique, laisse surnager une huile jaunâtre que l'on décante et qui se prend peu à peu, après séjour en lieu frais, en une masse pâteuse que l'on essore.

Les cristaux recueillis sont constitués par de l'acide butyl-benzyl-malonique que de simples cristallisations dans l'alcool, suffisent à purifier. Ils pèsent 104 g.

L'huile-mère pèse 135 g. mais il est impossible de la purifier par distillation car elle se décompose en acide

n-butyl-benzyl-acétique et en anhydride carbonique. J'ai reconnu que cette huile-mère était constituée, en majeure partie, d'acide butyl-benzyl-malonique dont la présence d'une petite quantité d'acide butyl-benzyl-acétique empêche la cristallisation totale.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1713 ; CO² : 0 g. 4201 ; OH² = 0 g. 1121 ;
trouvé : C o/o = 66,88 ; H o/o = 7,32 ; calculé pour C¹⁴H¹⁸O⁴ :
C o/o = 67,16 ; H o/o = 7,25.

Propriétés.

Prismes hexagonaux incolores, fondant à 104°5, solubles à froid dans l'alcool, l'éther, l'acétone, un peu moins dans le benzène, puis dans l'éther de pétrole, solubles dans l'eau chaude.

5. — Acide *n*-butyl-β-phényléthyl-malonique (Phényl-1-diméthylolique-3-3-heptane)



La méthode de saponification précédente a été adaptée au *n*-butyl-β-phényléthyle-malonate d'éthyle avec un rendement de 86 o/o.

Le remplacement de la soude par la potasse en quantité équimoléculaire n'apporte aucune amélioration.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1840 ; CO² : 0 g. 4589 ; OH² : 0 g. 1276 ;
trouvé : C o/o = 68,02 ; H o/o = 7,76 ; calculé pour : C¹⁵H²⁰O⁴ :
C o/o = 68,14 ; H o/o = 7,63.

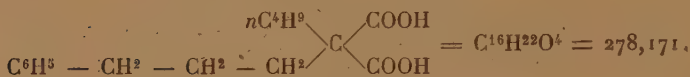
Propriétés.

Solide incolore fondant à 139° et soluble comme ses homologues inférieurs, dans les mêmes solvants organiques.

Sa solubilité dans l'eau dépasse à peine 0,50 o/o à la température de 100°. Il cristallise dans ce milieu par refroidissement en cristaux minces, irisés, qu'un examen à la loupe montre sous la forme de petites lancettes. Fischer et Schmitz (*loc. cit.*)⁽⁴¹⁾, puis Cohen (*loc. cit.*)⁽⁴³⁾ ont déjà signalé cette forme lancéolée chez des acides analogues, en particulier l'acide mono- β phényléthyl-malonique.

A l'occasion du dosage volumétrique de cet acide, j'ai constaté qu'il est monoacide en présence du tournesol et diacide vis-à-vis de la phtaléine du phénol.

6. — *Acide n-butyl- γ -phénylpropyl-malonique*
(*Phényl-1-diméthylotique-4-4-octane*)



Le rendement de la saponification du di-éther est ici un peu plus élevé que dans le cas précédent : 91 o/o au lieu de 86 o/o, quoique le poids moléculaire soit supérieur, et contrairement à l'assertion de Braun et Kirschbaum (*loc. cit.*)⁽⁵³⁾ au sujet de la stabilité particulière conférée par le groupement γ -phénylpropyle.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1715 ; CO₂ : 0 g. 4323 ; OH² : 0 g. 1249 ;
trouvé : C o/o = 68,74 ; H o/o = 8 g. 15 ; calculé pour
C₁₆H₂₂O₄ : C o/o = 69,02 ; H o/o = 7,97.

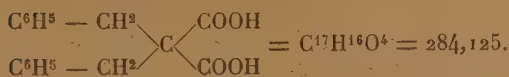
Propriétés.

Solide incolore, fondant plus bas que son homologue inférieur : 137,5-138°, au lieu de 139°.

Les remarques faites ci-dessus sont applicables au sujet de la forme cristalline, du dosage volumétrique et de la solubilité dans les liquides organiques.

Sa solubilité dans l'eau à 100° n'est que de 0,25 o/o.

7. — *Acide dibenzyl-malonique*
(*Diphénométhyl-2-2-propanedioïque*).



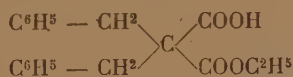
Un essai de saponification partielle du dibenzylmalonate d'éthyle m'a d'abord donné les résultats suivants :

34 g. de dibenzylmalonate d'éthyle (1/10 mol.-g.) sont chauffés pendant dix heures au bain-marie avec 5 g. de soude du commerce à 90 o/o de OHNa (1/10 mol.-g.), 5 g. d'eau et 21 g. d'alcool à 98°. Le ballon se remplit peu à peu de cristaux chatoyants qu'après un complet refroidissement j'essore. Ils pèsent 8 g. 5 et sont constitués par le sel de sodium de l'acide dibenzylmalonique comme le prouve le point de fusion (170°) du produit régénéré par l'acide chlorhydrique et recristallisé dans l'alcool.

La liqueur mère alcoolique est distillée pour chasser l'alcool, et le résidu, additionné d'eau, est épuisé à l'éther. De la solution étherée, séchée, on retire 20 g. de matière première n'ayant pas réagi. D'autre part, de la solution aqueuse épuisée, on régénère par un acide minéral 3 g. 6 d'acide dibenzylmalonique.

En résumé, 60 o/o de l'éther échappent à la saponification et 40 o/o sont transformés en di-acide.

Je n'ai pu mettre en évidence l'acide-éther



cherché et j'ai procédé à la saponification totale de la matière première par la méthode décrite précédemment. Les rendements oscillent vers 90 o/o.

L'acide di-benzylmalonique est un corps cristallisé, insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans le benzène, l'acétone, l'acide acétique glacial et surtout

dans l'alcool et l'éther. D'après les auteurs (⁴⁷, ⁴⁸, ⁴⁹), Bischoff et Kuhlberg (⁵⁶), Leuchs et Radulescu (⁵⁷), son point de fusion est peu net ; projeté sur bain de mercure, il fond à 170°-172°, abandonné sur le bloc de Maquenne, il commence à fondre vers 162° avec décomposition. Mais il est vraisemblable qu'il s'agit là de produits insuffisamment purifiés, car j'ai trouvé : P. F. 174°, pour un acide donnant toute satisfaction lors des mesures spectrographiques, c'est-à-dire un produit très pur.

L'impureté probable est l'acide dibenzylacétique. Leuchs et Radulescu s'en débarrassent en utilisant l'insolubilité du diacide dans la ligroïne (P. E. : 90°) et la solubilité du monoacide dans ce même solvant ; ils annoncent un point de fusion de 175° pour l'acide di-benzylmalonique.

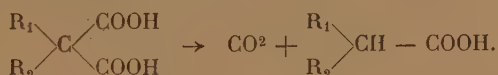
(⁵⁶) G. BISCHOFF et A. KÜHLBERG, *Ber.*, 23 (1890), p. 1949.

(⁵⁷) H. LEUCHS et D. RADULESCU, *Ber.*, 45 (1912), p. 194.

CHAPITRE III

DÉCARBOXYLATION DES ACIDES DIALCOYLMALONIQUES

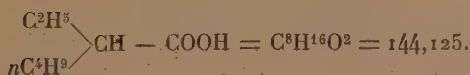
L'acide malonique et ses produits de substitution, les acides mono- et di-alcoylmaloniques, possèdent la propriété de perdre aisément les éléments de l'anhydride carbonique en donnant naissance aux acides acétiques correspondants :



La température de décarboxylation est variable. Dès la température de fusion, il est parfois possible de constater un dégagement gazeux. Mais, en général, la décomposition s'accélère et ne devient totale que par chauffage à 50° environ au-dessus du point de fusion. Il semble même qu'il suffise d'amorcer la réaction pour qu'elle se poursuive un certain temps sans apport d'énergie extérieure, en dégageant de la chaleur au contraire.

La décomposition se fait commodément au bain d'huile dans le ballon même qui servira à la distillation. La seule précaution à prendre est d'opérer sur des corps exempts de matières minérales qui catalysent des réactions accessoires avec production de goudrons. Dans ces conditions, les rendements sont presque théoriques.

1. — *Acide éthyl-n-butyl-acétique* (*Méthylotique-3-heptane*)



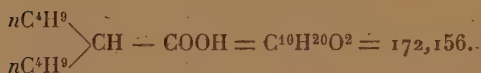
Raupenstrauch ⁽⁵⁸⁾ entrevit le sel d'argent de cet acide obtenu par oxydation de l'aldéhyde correspondant. Weizmann et Garrard ⁽⁵⁹⁾ utilisent également cette méthode.

Stanley Raper (*loc. cit.*) ⁽³⁴⁾ le prépara en nature en chauffant à 165° pendant une demi-heure le diacide correspondant (P. F. 116°).

Les points d'ébullition diffèrent un peu selon les auteurs : 225° (Raper et Weizmann), 228°-229° sous 755 mm. (Levene et Taylor), 220°-224° sous 770 mm. (Tiffeneau).

J'ai trouvé pour point d'ébullition, 222° (non corrigé) sous 750 mm. et 131° sous 18 mm., et pour indice de réfraction $n_D^{19} = 1,4263$.

2. — Acide di-*n*-butyl-acétique (Méthylotique-5-nonane)



Le di-acide correspondant (P. F. : 163°), chauffé à 180° au bain d'huile jusqu'à cessation de dégagement gazeux, puis distillé, donne naissance à l'acide di-*n*-butyl-acétique bouillant à 149° sous 15 mm. et d'indice $n_D^{17,4} = 1,4345$.

Les auteurs donnent des valeurs différentes pour le point d'ébullition. Levene et Cretcher indiquent 255° (corr.) ou 153° sous 16 mm. avec $d^{16} = 0,899$; Tiffeneau : 155°-157° sous 15 mm. ; Hess et Bappert ⁽⁶⁰⁾ 139°-140° sous 16 mm. avec $d_D^{18,4} = 0,8978$ et $n_D^{17,4} = 1,43448$, et Billon ⁽⁶¹⁾ 144° sous 14 mm.

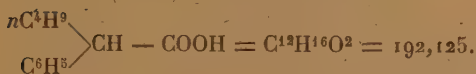
⁽⁵⁸⁾ G. A. RAUPENSTRAUCH, *Monats.*, 8 (1887), p. 115.

⁽⁵⁹⁾ C. WEIZMANN et S. GARRARD, *J. chem. Soc.*, 117 (1920), p. 330.

⁽⁶⁰⁾ K. HESS et R. BAPPERT, *Lieb. An.*, 441 (1925), p. 155.

⁽⁶¹⁾ P. BILLON, *Ann.* (10), 7 (1927), p. 374.

3. — *Acide n-butyl-phényl-acétique*
(*Phényl-2-hexanoïque*)



Nous avons vu, page 37, les conditions particulières de formation de cet acide. Il bouillait alors de 182° à 183° sous 20 mm.

Préparé à partir du di-acide malonique, il bout à 182°-182°5 sous 20 mm. Mais on peut encore l'obtenir assez rapidement par hydratation du butyl-phényl-acétonitrile. La sodation du cyanure de benzyle par l'amidure de sodium selon la méthode de Bodroux et Taboury ⁽⁶²⁾ et l'action ultérieure du bromure de *n*-butyle conduisent au phényl-2-hexane nitrile $n\text{C}^4\text{H}^9 - \text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5) - \text{CN}$. Ce corps est un liquide incolore, inodore, bouillant à 151°5,-152°5 sous 20 mm.; traité à chaud par la potasse alcoolique, il donne naissance au phényl-2-hexanoïque de point d'ébullition 182°. sous 19 mm.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1794 ; $\text{CO}^2 = 0$ g. 4919 ; $\text{OH}^2 = 0$ g. 1354 ;
trouvé : C o/o = 74,78 ; H o/o = 8,45 ; calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^2$:
C o/o = 74,95 ; H o/o = 8,39.

Propriétés.

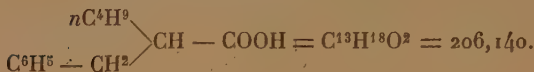
Liquide incolore, inodore, soluble dans les solvants organiques usuels, insoluble dans l'eau.

P. E. : 182°-182°5 sous 20 mm.

Densité : $D_4^{19} = 1,022_5$. Indice de réfraction : $n_D^{19} = 1,5071$.

(62) F. BODROUX et F. TABOURY, *C. R.*, 150 (1910), p. 532.

4. — *Acide n-butyl-benzyl-acétique*
(*Phénométhyl-2-hexanoïque*)



Il suffit de porter l'acide *n*-butyl-benzyl-malonique à quelques degrés au-dessus de son point de fusion (104°) pour constater un dégagement gazeux, mais afin que la décomposition du di-acide soit totale, il faut élever la température jusqu'à 150° environ et la maintenir pendant 20 à 30 minutes (pour une quantité de matière de l'ordre de la molécule-gramme). Le mono-acide passe alors à 185° sous 14 mm. ou à 179° sous 10 mm. Le rendement à partir du di-acide dépasse 95 o/o.

Analyse.

Subst. : 0 g. 1902 ; CO^2 : 0 g. 5247 ; OH^2 : 0 g. 1502 ;
trouvé : C o/o = 75,24 ; H o/o = 8,84 ; calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}^2$: C o/o = 75,67 ; H o/o = 8,80.

Propriétés.

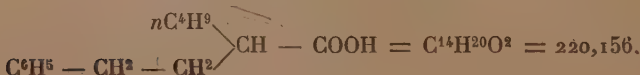
Liquide incolore, inodore, soluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'éther, le benzène, l'éther acétique, le chloroforme, l'acétone, le tétrachlorure et le sulfure de carbone. Insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude.

Point d'ébullition : 179° sous 10 mm.

Densité : $D_4^0 = 1,021_4$ ou $D_4^{18} = 1,009_3$.

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,5030$.

5. — *Acide n-butyl-β-phényléthyl-acétique*
(*Phényl-1-méthyl-3-heptanoïque*)



Dès sa température de fusion (139°), le diacide correspondant laisse dégager de l'anhydride carbonique. La décomposition est terminée à 175° . Le produit liquide brut est rectifié : il bout à 201° - 202° sous 17 mm., ou 238° - 239° sous 28 mm.

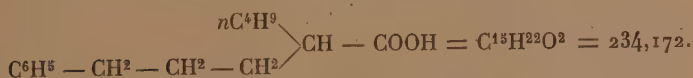
Analyse :

Subst. : 0 g. 1628 ; CO_2 : 0 g. 4545 ; OH^2 : 0 g. 1345 ; trouvé : C o/o = 76,13 ; H o/o = 9,24 ; calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}_2$: C o/o = 76,31 ; H o/o = 9,16.

Propriétés.

Liquide incolore, inodore. Ses solubilités sont celles du terme précédent. Je n'ai pu l'obtenir à l'état cristallisé. Malgré de multiples rectifications aux températures indiquées ci-dessus, le produit n'était pas suffisamment pur au point de vue spectrographique et à certains moments, il possédait une légère odeur de carbure. Seule une distillation à 158° - 159° sous un très bon vide ($1/4$ de mm.) le purifie de manière satisfaisante : il est alors absolument inodore, possède une densité $D_4^{23,5} = 0,977_5$ et un indice de réfraction $n_D^{23,5} = 1,5005$.

6. — Acide n-butyl- γ -phénylpropyl-acétique (Phényl-1-méthylolique-4-octane).



La préparation de cet acide à l'état de pureté optique a présenté moins de difficulté que pour le terme inférieur.

Le diacide (P. F. : 137° 5- 138°) est chauffé jusqu'à 180° puis distillé et rectifié à plusieurs reprises. On recueille ce qui passe à 215° sous 19 mm.

Analyse :

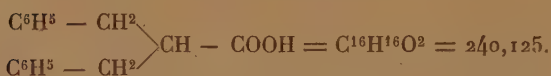
Subst. : 0 g. 1907 ; CO_2 : 0 g. 5364 ; OH^2 : 0 g. 1629 ; trouvé :

C o/o = 76,71; H o/o = 9,56; calculé pour $C^{15}H^{22}O^2$: C o/o = 76,87; H o/o = 9,47.

Propriétés.

Récemment distillé à 215° sous 19 mm., c'est un liquide incolore et inodore. Abandonné au frais, il se prend, après un temps parfois fort long, en une masse cristalline blanche constituée d'aiguilles groupées en oursins. Ces amas sont très solubles dans les solvants organiques usuels et je n'ai pas réussi à les transformer en cristaux possédant des formes géométriques régulières; tels quels, leur point de fusion est 38°.

7. — *Acide dibenzyl-acétique* (*Phényl-3-phénométhyl-2-propanoïque*).



Une mol.-g. d'acide dibenzylmalonique, chauffée à 200° pendant 20 à 30 minutes, perd une molécule d'anhydride carbonique et donne sensiblement une mol.-g. d'acide dibenzylacétique; ce dernier se solidifie par refroidissement et il suffit de reprendre la masse par le mélange alcool-éther à parties égales pour obtenir de fins cristaux fondant à 86° sur le bain de mercure.

Contrairement à l'acide dibenzylmalonique, l'acide dibenzylacétique est très soluble dans la ligroïne d'où il cristallise en prismes incolores. L'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène le dissolvent de même facilement.

Les auteurs donnent comme point de fusion des chiffres différents: 85° pour Seseman⁽⁶³⁾, 85° à 86° pour Ehrlich⁽⁶⁴⁾,

⁽⁶³⁾ LYDIA SESEMAN, *Ber.*, 6 (1873), p. 1086.

⁽⁶⁴⁾ F. EHRLICH, *Lieb. Ann.*, 187 (1877), p. 21.

87° selon Michael ⁽⁶⁵⁾, Schmid ⁽⁶⁶⁾, Fichter ⁽⁶⁷⁾, Cutts ⁽⁶⁸⁾, 89° d'après Fittig ⁽⁶⁹⁾, Jones ⁽⁷⁰⁾, 90°-91° d'après Bischoff et Siebert (*loc. cit.*) ⁽⁴⁹⁾, enfin 92° pour Perkin et Pratt ⁽⁷¹⁾.

Ces chiffres témoignent de la pureté relative des produits préparés. Au cours de mes propres essais, le point de fusion s'est maintenu entre 86° et 88° pendant sept ou huit cristallisations dans l'alcool ; ce n'est qu'après la dixième cristallisation qu'il est monté brusquement à 91° (fusion instantanée sur bloc de Maquenne) et je n'ai pu dépasser ce nombre.

⁽⁶⁵⁾ A. MICHAEL et G. PALMER, *Amer. chem. J.*, 7 (1885), p. 70.

⁽⁶⁶⁾ B. SCHMID, *J. prakt. Ch.*, (2), 62 (1900), p. 550.

⁽⁶⁷⁾ F. FICHTER et H. SCHIESS, *Ber.*, 34 (1901), p. 1998.

⁽⁶⁸⁾ C. CUTTS, *Ber.*, 47 (1914), p. 1657.

⁽⁶⁹⁾ FITTIG et C. CHRIST, *Lieb. Ann.*, 268 (1892), p. 124.

⁽⁷⁰⁾ L. W. JONES et A. W. SCOTT, *J. of the Am. chem. Soc.*, 44 (1922), p. 416.

⁽⁷¹⁾ F. PERKIN et L. PRATT, *J. chem. Soc.*, 95 (1909), p. 163.

CHAPITRE IV

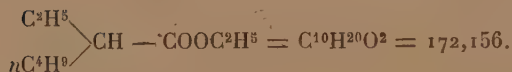
ÉTHÉRIFICATIONS ET PRÉPARATIONS D'AMIDES

Pour étudier et comparer l'absorption ultra-violette due aux groupements COOH et COO^2CH^5 dans la série acétique, comme je l'avais fait pour la série malonique, j'ai préparé un certain nombre d'éthers-sels éthyliques des monoacides du chapitre III.

Les éthers-sels benzyliques correspondants, ainsi que les amides, dont la réduction en alcools primaires par la méthode de Bouvault et Blanc aurait pu se faire avec des rendements avantageux, seront l'objet de deux paragraphes de ce chapitre.

§ 1. — ETHERS-SELS ÉTHYLIQUES

1. — *Ethyl-n-butyl-acétate d'éthyle* (*Méthylate d'éthyle-3-heptane*).



Levene et Taylor (*loc. cit.*) ⁽³²⁾ ont déjà préparé cet éther par action de l'alcool éthylique absolu sur l'éthyl-2-hexanoïque, en présence d'acide sulfurique. Leur rendement atteint 91 o/o. Le point d'ébullition est 189°-191° sous 766 mm., la densité $D_4^{20} = 0,8628$ et l'indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4128$.

Mes meilleurs rendements n'ont jamais dépassé 85 o/o en produit bouillant à 188° sous 756 mm.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1742; CO_2 : 0 g. 4432; OH^2 : 0 g. 1831; trouvé : C o/o = 69,39; H o/o = 11,76; calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}^2$: C o/o 69,70; H o/o = 11,71.

Propriétés.

Liquide incolore, d'odeur fruitée agréable, soluble dans les solvants organiques, légèrement soluble dans l'eau.

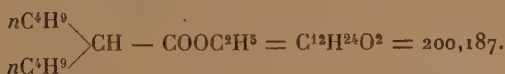
P. E. : 188° sous 756 mm.

Indice de réfraction : $n_D^{22} = 1,4138$.

Densité : $D_4^{22,1} = 0,858_3$.

2. — Di-n-butyl-acétate d'éthyle

(Méthylate d'éthyle-5-nonane).



Levene et Cretcher (*loc. cit.*) ⁽³⁷⁾ l'ont simplement décrit comme un liquide bouillant à 114°-115° (corr.) sous 15 mm.

La méthode adoptée pour le butyl-benzyl-acétate d'éthyle le fournit avec un rendement de 84 o/o.

Propriétés.

Liquide incolore, d'odeur agréable et de solubilités semblables à celles du terme précédent.

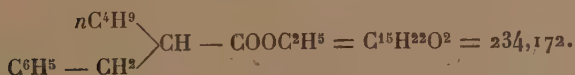
P. E. : 218° (n. c.) sous 752 mm. ou 110° sous 18 mm.

Densité : $D_4^{21,5} = 0,859_0$.

Indice de réfraction : $n_D^{21,5} = 1,4218$.

3. — Butyl-benzyl-acétate d'éthyle

(Phénométhyl-2-hexanoate d'éthylé).



70 g. d'acide *n*-butyl-benzyl-acétique sont chauffés au bain-marie pendant douze heures et à reflux avec 78 g. d'alcool absolu et 7 g. d'acide sulfurique. Après refroidissement, le produit de la réaction est versé dans un volume double d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 10 o/o et le tout est épuisé à l'éther. Les portions aqueuses sont mises à part en vue d'une récupération de l'acide non éthérifié. Les portions éthérées, réunies, sont séchées sur chlorure de calcium, puis distillées. On recueille 65 g. d'un liquide incolore, bouillant à 274° sous 756 mm. ou à 156° sous 16 mm. : c'est l'éther cherché. Le rendement est de 82 o/o.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1722 ; CO² : 0 g. 4841 ; OH² : 0 g. 1464 ; trouvé : C o/o = 76,67 ; H o/o = 9,51 ; calculé pour C¹⁵H²²O² : C o/o = 76,86 ; H o/o = 9,47.

Propriétés.

Liquide incolore, presque inodore, de consistance légèrement huileuse. Soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène. Non miscible à l'eau.

P. E. : 156° sous 16 mm. ou 274° sous 756 mm.

Densité : D₄⁰ = 0,975₄ ou D₄²⁰ = 0,959₄.

Indice de réfraction : n_D^{23,5} = 1,4826.

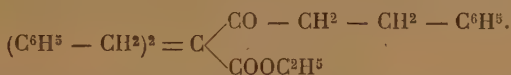
4. — *Dibenzyl acétate d'éthyle* (*Phényl-3-phénométhyl-2-propanoate d'éthyle*).



Fichter et Schiess (*loc. cit.*)⁽⁶⁷⁾, par saponification de l'éther diéthylique de l'acide tribenzylacétone-dicarbonique, prétendaient avoir préparé le dibenzylacétate d'éthyle qu'ils décrivent comme un produit solide, cristallisé en gros prismes

(dans l'alcool dilué) ou en fines aiguilles (dans l'éther de pétrole) fondant à 88°-89°.

Dieckmann et Kron ⁽⁷²⁾ ont remarqué que le point de fusion donné par les précédents auteurs est bien près de celui de l'acide dibenzylacétique (89°-90°), et que le produit en question est plus vraisemblablement l'éther-cétone :



D'ailleurs Dieckmann et Kron n'ont pu obtenir le dibenzylacétate d'éthyle que sous forme d'un liquide bouillant à 196°-198° sous 14 mm.

La méthode d'éthérification décrite précédemment fournit, avec un rendement de 75 o/o, un dibenzyl-acétate d'éthyle dont voici les constantes :

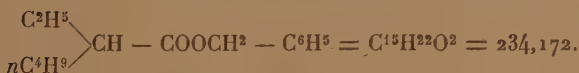
P. E. : 202° sous 18 mm.

Densité : $D_4^{19} = 1,044_6$.

Indice de réfraction : $n_D^{19} = 1,5387$.

§ 2. — ETHERS-SELS BENZyliQUES

1. — *Ethyl-n-butyl-acétate de benzyle* (*Méthylolate de phénométhyle-3-heptane*).



A 8 g. (1/20 mol.-g.) de chlorure acide préparé par action du chlorure de thionyle sur l'éthyl-2-hexanoïque, on ajoute 26 g. (1/4 mol.-g.) d'alcool benzylque fraîchement redistillé. On chauffe au bain-marie pendant cinq heures, reprend par le benzène, sèche sur carbonate de potassium. Après distillation et rectification, on obtient 7 g. d'un liquide bouillant à 150° sous 13 mm.

(72) W. DIECKMANN et A. KRON, *Ber.*, 41 (1908), p. 1266.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1596 ; CO² : 0 g. 4477 ; OH² : 0 g. 1365 ; trouvé :
 C o/o = 76,50 ; H o/o = 9,57 ; calculé pour C¹⁶H²²O³ : C o/o
 = 76,86 ; H o/o = 9,47.

Propriétés.

Liquide incolore, inodore, soluble dans les solvants organiques usuels, non miscible à l'eau.

Densité : D₄¹⁹ = 0,9647.

Indice de réfraction : n_D¹⁹ = 1,4909.

2. — *Di-n-butyl-acétate de benzyle*
 (Méthyloate de phénométhyle-5-nonane).



On peut obtenir cet éther-sel avec un bon rendement par action de l'alcool benzylique en excès sur le chlorure de l'acide *n*-butyl-2-hexanoïque. La technique sera détaillée à propos du dibenzylacétate de benzyle. Après rectification, l'éther obtenu bout à 177° sous 15 mm.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1549 ; CO² : 0 g. 4408 ; OH² : 0 g. 1399 ; trouvé :
 C o/o = 77,61 ; H o/o = 10,11 ; calculé pour C¹⁷H²⁶O² :
 C o/o = 77,80 ; H o/o = 9,99.

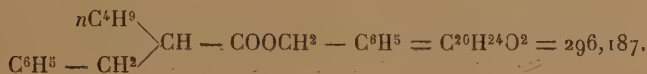
Propriétés.

Liquide incolore et inodore. Ses solubilités sont celles de l'homologue inférieur.

Densité : D₄¹⁹ = 0,9586.

Indice de réfraction : n_D¹⁹ = 1,4897.

3. — *n-butyl-benzyl-acétate de benzyle*
 (Phénométhyl-2-hexanoate de phénométhyle).



Cet éther se prépare avec un rendement de 80 o/o à partir du monoacide correspondant par la méthode décrite ci-après en détail. L'éther obtenu bout, après rectification, à 234°-236° sous 28 mm. ou à 222°-223° sous 16 mm.

Analyse :

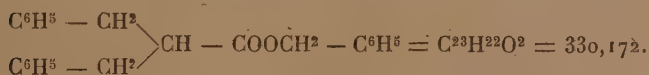
Subst. : 0 g. 1830 ; CO² : 0 g. 5429 ; OH² : 0 g. 1350 ; trouvé :
 C o/o = 80,91 ; H o/o = 8,25 ; calculé pour C²⁰H²⁴O² :
 C o/o = 81,03 ; H o/o = 8,17.

Propriétés.

Ce sont celles des homologues inférieurs. J'ai essayé, mais en vain, de l'obtenir à l'état cristallisé.

Sa densité est D₄²⁰ = 1,018₅ et son indice de réfraction
 n_D²⁰ = 1,5279.

4. — *Dibenzyl-acétate de benzyle*
 (Phényl-3-phénométhyl-2-propanoate de phénométhyle)



Contrairement aux précédents, cet éther-sel est solide.

Sa préparation comprend deux phases : 1° Action du chlorure de thionyle sur l'acide dibenzylacétique ; 2° Action du chlorure acide sur un excès d'alcool benzylique.

7 g. 5 de chlorure de thionyle (1/20^e mol.-g. et 25 o/o), dilués dans 15 g. de benzène sec sont versés goutte à goutte sur 12 g. d'acide dibenzylacétique contenus dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et disposé sur un bain-

marie à 50°. Le tout est chauffé jusqu'à cessation de dégagement gazeux en haut du réfrigérant, puis, l'excès de chlorure de thionyle est chassé vers 30°-40° par barbotage d'un courant d'air convenablement privé d'humidité.

Le chlorure acide et le benzène ayant servi à rincer le ballon sont introduits dans l'ampoule de l'appareil précédent, puis versés lentement sur 21 g. d'alcool benzylique fraîchement redistillé (1/5^e mol.-g.). La réaction est peu apparente et il est nécessaire de chauffer quelques heures. Le contenu du ballon est ensuite lavé avec 150 cm³ d'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium à 10 o/o, et de nouveau à l'eau. Après décantation, la couche benzénique est séchée sur chlorure de calcium. Le benzène, puis l'alcool benzylique en excès sont distillés sous pression réduite. Le résidu de cette distillation se prend en masse : il suffit de le traiter par l'alcool à 90° chaud pour obtenir 14 g. 5 de cristaux en très fines aiguilles transparentes. C'est l'éther benzylique cherché. Il fond à 81°. Le rendement est de 87 o/o.

Analyse :

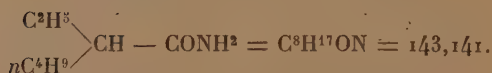
Subst. : 0 g. 1662 ; CO² : 0 g. 5063 ; OH² : 0 g. 1036 ; trouvé :
C o/o = 83,08 ; H o/o = 6,98 ; calculé pour C²³H²²O² :
C o/o = 83,59 ; H o/o = 6,72.

Propriétés.

Solide fondant à 81°, insoluble dans l'eau, mais notablement soluble dans l'alcool et le benzène à chaud.

§ 3. — AMIDES

1. — *Ethyl-n-butyl-acétamide* (*Méthylamide-3-heptane*)

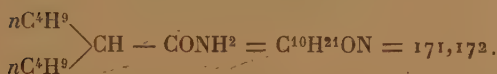


Stanley Raper (*loc. cit.*) ⁽³⁴⁾ prépara cet amide par la

méthode d'Aschan ⁽⁷³⁾ : action de l'ammoniaque sur le chlorure acide obtenu lui-même à partir du trichlorure de phosphore.

J'ai préféré pour cette préparation la méthode au chlorure de thionyle décrite ci-après. Cet amide fond à 102°.

2. — *Di-n-butyl-acétamide*
(*Méthylamide-5-nonane*)



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et contenant 184 g. (1 mol.-g.) de *n*-butyl-2-hexanoïque, on fait tomber goutte à goutte par une ampoule à robinet 131 g. de chlorure de thionyle (1/10 mol.-g. et 10 o/o d'excès). La réaction n'est pas très vive. On porte l'ensemble sur un bain-marie bouillant et on l'y maintient jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique et d'anhydride sulfureux par le haut du réfrigérant, ce qui demande quelques heures. L'excès de chlorure de thionyle est éliminé par chauffage à 40°.50° sous pression réduite. Puis, sans isoler le chlorure acide formé dans la réaction précédente, on verse, par petites portions, le contenu du ballon dans un excès d'ammoniaque à 22° Baumé convenablement refroidie. L'amide se précipite au fur et à mesure en grains blanchâtres assez denses que l'on essore, sèche et fait cristalliser dans l'alcool à 95° : il est alors constitué de cristaux incolores fondant à 134°5 (corrigé) sur bain de mercure.

Le rendement de cette préparation est, en produit propre, de 168 g., soit 92 o/o. Les eaux ammoniacales d'où l'amide est précipité sont mises à part pour la récupération de l'acide dibutylacétique non transformé.

(73) ASCHAN, *Ber*, 31 (1898), p. 2344.

Analyse :

1. — C. et H.

Subst. : 0 g. 1717 ; CO_2 : 0 g. 4409 ; OH^2 : 0 g. 1869 ; trouvé : C 0/o = 70,03 ; H 0/o = 12,18 ; calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{21}\text{ON}$: C 0/o = 70,10 ; H 0/o = 12,37.

2. — N (Dumas).

Subst. : 0 g. 1950 ; $V = 13 \text{ cm}^3$ 8 ; $H_0 = 753 \text{ mm.}$; $t = 17^0$; trouvé : N 0/o = 8,10 ; calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{21}\text{ON}$: N 0/o = 8,18.

Propriétés.

Aiguilles incolores, inodores, très solubles à froid dans l'acétone, solubles dans l'alcool, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, puis dans l'éther et le benzène ; peu solubles à froid dans l'éther de pétrole et très peu dans l'eau chaude.

Chauffé vers 100^0 - 110^0 , cet amide se sublime en petits flocons neigeux fondant également à 134^05 (corr.) sur bain de mercure.

Soumis à l'action du sodium en milieu alcoolique absolu, le di-*n*-butyl-acétamide est difficilement réduit en di-*n*-butyl-éthanol. J'ai alors essayé de le retransformer en acide, mais là encore ce produit présente une grande résistance aux divers agents de saponification. Voici les principaux essais pratiqués sous la pression ordinaire.

1. — *Agents alcalins.*

Action de la solution aqueuse de soude à 10 0/o OHNa en excès. Chauffage : 10 heures. Rendement en acide : 5 0/o. La soude alcoolique agit de même.

Action de la potasse alcoolique à 25 0/o OHK dans la proportion de 3 mol.-g. d'alcali pour 1 mol.-g. d'amide. La saponification est nette, mais elle s'opère avec lenteur : après 16 heures de chauffage au bain-marie bouillant, on perçoit encore le dégagement du gaz ammoniac à la partie supérieure du réfrigérant. Le rendement est de 29 0/o.

Action de la potasse caustique en solution dans l'alcool amylique. 17 g. 1 de dibutylacétamide (1/10 mol.-g.) sont

chauffés pendant 10 heures et à reflux avec 17 g. (3/10 mol.-g.) de potasse caustique et 75 g. d'alcool amylique bouillant de 124° à 131°. Le produit de la réaction est versé dans 200 cm³ d'eau froide. On lave à l'eau la couche alcoolique surnageante et les eaux de lavage sont réunies à la couche inférieure alcaline pour être décomposées par l'acide chlorhydrique. Un liquide huileux surnage. On épuise le tout à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et distille. L'acide recueilli à 146° sous 14 mm. pèse 5 g. 8. Le rendement est de 38 o/o.

2. — *Agents acides.*

Action de l'acide chlorhydrique à 10 o/o de ClH. 3 mol.-g. d'acide pour 1 mol.-g. d'amide. Chauffage : 10 heures. Rendement 20 à 25 o/o.

- Action de l'acide chlorhydrique pur du commerce. Dans les mêmes conditions, le rendement est de 28 o/o environ.

Action de l'acide sulfurique à 85 o/o. 15 parties (en poids) d'acide pour 1 partie d'amide. Le rendement n'atteint pas 20 o/o.

Action de l'acide nitreux naissant. Bouveault (74) avait signalé cette méthode pour les amides difficilement saponifiables par les méthodes usuelles. L'essai ne s'est pas montré encourageant.

Devant ces résultats, j'ai songé à transformer l'amide non plus en acide libre, mais en éther-sel amylique. Le procédé suivant m'a paru satisfaisant, et l'éther amylique obtenu a pu ensuite être réduit en alcool comme l'éther éthylique.

34 g. 2 de dibutylacétamide sont mélangés à 30 g. d'acide sulfurique à 66° Baumé et 30 g. d'alcool amylique, puis chauffés au bain de sable pendant 6 heures à douce ébullition. On verse le tout dans l'eau froide, on agite et on essore pour récupérer en nature 7 g. 5 d'amide non transformé. La couche amylique est lavée à l'eau, puis avec la solution de carbonate de sodium à 5 o/o, et encore à l'eau. On sèche sur

(74) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Ch.* (3), 9 (1893), p. 372.

carbonate de potassium et distille. On recueille 32 g. 5 de liquide passant à 165°-167° sous 28 mm. ; la théorie indique 48 g. 2. Le rendement est donc 68 o/o.

3. — *n*-butyl-benzyl-acétamide
(Phénométhyl-2-hexanamide)



Cet amide a été préparé par Mme Ramart-Lucas ⁽⁷⁵⁾ par action de la potasse alcoolique sur le *n*-butyl-benzyl-acétonitrile.

On peut l'obtenir avec un excellent rendement à partir de l'acide correspondant par la méthode au chlorure de thionyle et à l'ammoniaque. Quelques cristallisations dans l'eau chaude fournissent un produit fondant à 101°.

Analyse :

Azote (Dumas).

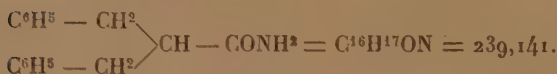
Subst. : 0 g. 2021 ; V = 12 cm³ 4 ; H₀ = 761 mm. ; t = 19° ;
trouvé : N o/o = 7,03 ; calculé pour C¹³H¹⁹ON : N o/o = 6,83.

Propriétés.

Fines aiguilles feutrées, incolores, inodores. Solubles dans les solvants du dibenzylacétamide.

P. F. : 101°.

4. — Dibenzyl-acétamide
(Phényl-3-phénométhyl-2-propanamide)



Schneidewind ⁽⁷⁶⁾ lui donne pour point de fusion 128°-

⁽⁷⁵⁾ Mme RAMART-LUCAS, *G. R.*, 182 (1926), p. 1227.

⁽⁷⁶⁾ W. SCHNEIDEWIND, *Ber.*, 21 (1888), p. 1328.

129°. Il le prépare par la méthode précédente au chlorure acide et à l'ammoniaque. Plus récemment, Scheibler et Emden ⁽⁷⁷⁾, faisant agir l'amidure de sodium sur le dibenzyl-acétate d'éthyle, isolent cet amide (P. F. : 128°) à côté de l'amide secondaire $[(C^6H^5 - CH^2)^2 = CH - CO]^2NH$ (P. F. : 172°-173°).

Par le procédé déjà décrit, je l'ai préparé avec un rendement de 88 o/o. C'est un solide se présentant sous forme d'aiguilles incolores, inodores, solubles dans les solvants organiques usuels, insolubles dans l'eau froide.

Par cristallisations répétées, dans l'eau chaude, je n'ai pu dépasser le point de fusion de 129°5 (bloc de Maquenne).

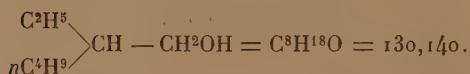
(77) H. SCHEIBLER et F. EMDEN, *Lieb. Ann.*, 434 (1923), p. 282.

CHAPITRE V

RÉDUCTION DES ÉTHERS-SELS ET DES AMIDES PRÉPARATION DES ALCOOLS PRIMAIRES

La réduction des éthers-sels et des amides précédents par le sodium et l'alcool absolu, d'après la méthode de Bouveault et Blanc ⁽⁷⁸⁾ m'a conduit aux alcools primaires. Les meilleurs rendements ont été obtenus à partir des éthers-sels éthyliques. Dans le cas du dibenzylacétamide, j'ai pu mettre en évidence la formation simultanée de l'amine primaire $(C^6H^5 - CH^2)^2 = CH - CH^2NH^2$.

1. — Alcool éthyl-n-butyl-éthylique (Méthylol-3-heptane)



Raupenstrauch ⁽⁷⁹⁾, en réduisant l'aldéhyde correspondant en milieu acétique n'obtient que l'éther acétique de cet alcool.

Weizmann et Garrard (*loc. cit.*) ⁽⁵⁹⁾ le préparent (10 g.) par réduction de l'aldéhyde (37 g.) avec l'amalgame d'aluminium et ils fixent le point d'ébullition de 180° à 185°. Mais la méthode de choix est celle de Bouveault et Blanc : 58 g. d'éthyl-2-hexanoate d'éthyle ont donné 25 g. d'éthyl-2-hexanol-1. Rendement : 58 o/o environ.

⁽⁷⁸⁾ L. BOUVEAULT et G. BLANC, *C. R.*, 136 (1903), p. 1677 ; *Bull. Soc. chim.* (3), 31 (1904), p. 669.

⁽⁷⁹⁾ G. A. RAUPENSTRAUCH, *Monatsh.*, 8 (1887), p. 114.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1910; CO_2 : 0 g. 5147; OH^2 : 0 g. 2399; trouvé
 C 0/o = 73,49; H 0/o = 14,06; calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{O}$: C 0/o =
 73,76; H 0/o = 13,94.

Propriétés.

Liquide incolore, inodore, non miscible à l'eau.

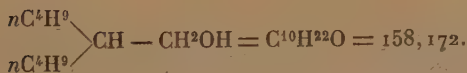
P. E. : 180° sous 758 mm., ou 96°-97° sous 27 mm., ou
 encore 89°-90° sous 18 mm.

Levene et Taylor (*loc. cit.*) ⁽³²⁾ donnent : P. E. 181°-183°
 sous 743 mm., $D_4^{20} = 0,8328$; $n_D^{20} = 1,4328$.

Phényl-uréthane.

J'ai essayé de préparer la phényl-uréthane, mais je n'ai pu
 la conserver à l'état cristallisé : c'est un produit fondant déjà
 à la température du laboratoire.

2. — Alcool di-n-butyl-éthylique (Méthylol-5-nonane)



Levene et Allen ⁽⁸⁰⁾ signalèrent, en 1916, des alcools de ce
 type obtenus par introduction lente d'une solution alcoolique
 de l'éther-sel correspondant dans une émulsion toluénique de
 sodium refroidie, avec agitation continue. Puis Levene et
 Cretcher (*loc. cit.*) ⁽³⁷⁾ modifièrent le procédé en versant
 d'abord dans l'émulsion l'éther dissous dans une partie seu-
 lement de l'alcool et, après cessation du reflux de celui-ci tout
 le reste de l'alcool d'un seul coup. Le rendement indiqué par
 ces auteurs est de 65 à 70 0/o du rendement théorique.

⁽⁸⁰⁾ P. A. LEVENE et G. H. ALLEN, *Journ. of biol. Chem.*, 27 (1916),
 p. 435.

La technique décrite plus loin au sujet du benzyl-2-hexanol-1 est plus simple et donne un rendement du même ordre (63.0/o); l'alcool obtenu distille à 215° (n. c.) sous pression normale (les auteurs précédents indiquent 218°-219° corr.). Les eaux alcalines résiduelles sont traitées à l'acide chlorhydrique pour récupérer l'acide dibutylacétique provenant de la saponification de l'ester.

Un essai de réduction du *n*-butyl-2-hexanamide par le sodium et l'alcool absolu a conduit à l'hexanol cherché avec un rendement de 8 o/o seulement. L'addition de toluène à l'éthanol ainsi que la substitution à celui-ci des alcools amylique et benzylique n'ont amélioré que très peu ce résultat.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1762; CO² : 0 g. 4896; OH² : 0 g. 2220; trouvé : C o/o = 75,78; H o/o = 14,10; calculé pour C¹⁰H²²O : C o/o = 75,87; H o/o = 14,02.

Phényl-uréthane (C¹⁷H²⁷O²N = 277,219).

On l'obtient par action du produit précédent sur l'iso-cyanate de phényle en quantités équimoléculaires. C'est un solide fondant à 39°, soluble à froid dans l'alcool, l'éther, le benzène, la ligroïne et le sulfure de carbone, insoluble dans l'eau chaude.

Analyses :

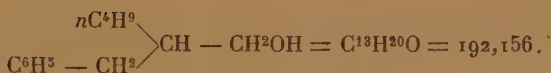
1. — Carbone et hydrogène.

Subst. : 0 g. 1588; CO² : 0 g. 4289; OH² : 0 g. 1410; trouvé : C o/o = 73,66; H o/o = 9,94; calculé pour C¹⁷H²⁷O²N; C o/o = 73,59; H o/o = 9,82.

2. — Azote (Dumas).

Subst. : 0 g. 2046; V : 9,2 cm³; H₀ : 763 mm.; t : 19°; trouvé : N o/o = 5,17; calculé pour C¹⁷H²⁷O²N : N o/o = 5,05.

3. — *Alcool n-butyl-benzyl-éthylique*
(*Phénométhyl-2-hexanol-1*)



Cet alcool n'est pas signalé dans la littérature. On peut le préparer par réduction des esters ou de l'amide, mais les rendements avec ce dernier sont médiocres. L'éther-sel éthylique se laisse aisément réduire.

47 g. (1/5 mol.-g.) de phénométhyl-2-hexanoate d'éthyle sont dilués avec 360 g. d'alcool absolu dans un ballon en pyrex de 3 litres. Après introduction rapide de 55 g. de sodium décapé, sans crevasses, on adapte le col du ballon sur un réfrigérant ascendant à tube d'argent, largement refroidi. La réaction est vive. Quand le reflux de l'alcool et la formation de la mousse se sont apaisés, on porte le ballon sur un bain métallique chauffé vers 130° jusqu'à disparition totale du sodium. On aide seulement cette disparition à la fin de la réaction par quelques affusions ménagées d'alcool à 95°. On laisse refroidir le liquide, ajoute de l'eau par petites portions jusqu'à redissolution du précipité formé. On chauffe au bain-marie pour chasser l'éthanol et le résidu de cette distillation, divisé en deux couches, est épuisé à l'éther.

Les portions éthérées, lavées à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau sont séchées sur sulfate de sodium, privées de l'éther au bain-marie, puis distillées et rectifiées. On obtient ainsi 23 g. d'alcool *n*-butyl-benzyl-éthylique bouillant à 170°-171° sous 27 mm., soit avec un rendement de 60 o/o.

Le résidu de l'extraction à l'éther contient le sel de sodium de l'acide butyl-benzyl-acétique provenant de la saponification de l'éther-sel non réduit. Un traitement convenable à l'acide chlorhydrique permet de régénérer l'acide en question.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1874; CO^2 : 0 g. 5563; OH^2 : 0 g. 1764; trouvé :
 C o/o = 80,96; H o/o = 10,53; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{O}$: C o/o
 = 81,18; H o/o = 10,49.

Propriétés.

Liquide incolore, inodore, légèrement visqueux, insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, miscible à tous les solvants organiques et au sulfure de carbone.

P. E. : 170^0 - 171^0 sous 27 mm.

Densité : $D_4^0 = 0,970$ ou $D_4^{20} = 0,950$.

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,5218$.

Phényl-uréthane ($\text{C}^{20}\text{H}^{25}\text{O}^2\text{N} = 311,203$).

On mélange en quantités équimoléculaires, dans un petit flacon bien sec, 0 g. 96 de l'alcool précédemment décrit et fraîchement distillé avec 0 g. 60 d'isocyanate de phényle. On bouche solidement le flacon. Un dégagement de chaleur se manifeste aussitôt, accompagné d'un épaissement du mélange liquide. On porte ensuite le tout dans la vapeur d'un bain-marie bouillant pendant quatre heures. Le liquide fait place à une masse solide qu'on lave au benzène légèrement humide pour éliminer l'isocyanate de phényle non attaqué. La phényl-uréthane est purifiée par cristallisations successives dans l'éther-ligroïne.

Analyses :

1. — Carbone et hydrogène.

Subst. : 0 g. 1803; CO^2 : 0 g. 5089; OH^2 : 0 g. 1331; trouvé :
 C o/o = 76,98; H o/o = 8,26; calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{25}\text{O}^2\text{N}$: C o/o
 = 77,12; H o/o = 8,10.

2. — Azote (Dumas).

Subst. : 0 g. 2390; V : 9,9 cm³; H⁰ : 751 mm. $t = 20^{\circ}$; trouvé : N o/o = 4,66; calculé pour C²⁰H²⁵O²N : N o/o = 4,50.

Propriétés.

Solide cristallisé en aiguilles incolores fondant à 55°5 (instantané) au bloc Maquenne. Ses solubilités sont les mêmes que celles de la phényl-uréthane précédente.

4. — Alcool dibenzyl-éthylque (Phényl-2-phénométhyl-2-propanol-1)



C'est en réduisant l'amide que j'ai obtenu les meilleurs rendements en alcool. Les proportions relatives des corps en présence sont, comme d'ordinaire : 12 at.-g. de sodium pour une mol.-g. d'amide dissous dans un poids d'alcool absolu égal à 6,5 fois celui du sodium. La technique est décrite ci-dessus. Au cours de la préparation j'ai constaté la formation d'une quantité appréciable de phényl-phénométhyl-2-propylamine que j'ai identifiée par son chlorhydrate et son dérivé benzoylé.

Le chlorhydrate présente les mêmes caractères que celui signalé par Errera et Berte⁽⁸¹⁾ : aiguilles très solubles dans l'alcool, solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'éther, P. F. : 189°-190°.

Dosage du chlore.

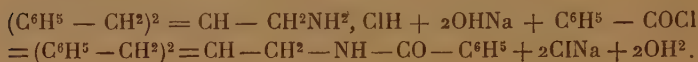
Subst. : 0 g. 3466; NO³Ag N/10 : 12,9 cm³; trouvé : Cl o/o = 13,27; calculé pour C¹⁶H¹⁸N, ClH : Cl o/o = 13,55.

Le dérivé benzoylé est obtenu ainsi :

0 g. 52 du chlorhydrate sont dissous dans 2 cm³ d'eau et additionnés de 1 cm³ 5 de lessive de soude à 10 o/o. Des

(81) G. ERRERA et E. BERTÉ, *Gazetta*, 26 (2) (1896), p. 226.

gouttelettes huileuses surnagent. On ajoute au mélange, à plusieurs reprises et en agitant, 0 g. 26 de chlorure de benzoyle. Le magma blanchâtre qui se forme est lavé plusieurs fois à l'eau, puis dissous dans l'alcool bouillant et abandonné au refroidissement. On obtient ainsi des cristaux que l'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool chaud. Ils fondent à 104° et sont constitués par le dérivé benzoylé de l'amine d'Errera et Berte ($C^{23}H^{23}ON = 329, 192$) :



Analyses :

1. — Carbone et hydrogène.

Subst. : 0 g. 1652; CO^2 : 0 g. 5084; OH^2 : 0 g. 1047; trouvé : C 0/0 = 83,93; H 0/0 = 7,09; calculé pour $C^{23}H^{23}ON$: C 0/0 = 83,84; H 0/0 = 7,04.

2. — Azote (Dumas).

Subst. : 0 g. 2356; V : 9,1 cm^3 ; H_0 : 764 mm.; t : $20^{\circ}5$; trouvé : N 0/0 = 4,41; calculé pour $C^{23}H^{23}ON$: N 0/0 = 4,25.

Propriétés du phényl-3-phénométhyl-2-propanol-1.

Liquide incolore, inodore, bouillant à 197° sous 10 mm. se prenant par refroidissement et agitation en une masse blanche très soluble dans tous les solvants organiques usuels, insoluble dans l'eau, même à chaud.

On peut l'obtenir à l'état cristallisé par évaporation lente de sa solution dans l'éther de pétrole. Il fond alors à 27° - 28° .

Sa densité est supérieure à 1 : $D_4^{20} = 1,051_5$.

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,5890$.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1710; CO^2 : 0 g. 5310; OH^2 : 0 g. 1233; trouvé : C 0/0 = 84,69; H 0/0 8,07; calculé pour $C^{16}H^{19}O$: C 0/0 = 84,90; H 0/0 = 8,02.

Phényl-uréthane ($C^{23}H^{23}O^2N = 345,187$).

C'est un solide fondant à 94° , insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques.

Analyses :

1. — Carbone et hydrogène.

Subst. : 0 g. 1682; CO^2 : 0 g. 4920; OH^2 : 0 g. 1020; trouvé : C o/o = 79,78; H o/o = 6,78; calculé pour $C^{23}H^{23}O^2N$: C o/o = 79,96; H o/o = 6,72.

2. — Azote (Dumas).

Subst. : 0 g. 2381; V_0 : 8,8 cm³; H_0 : 758 mm.; t : 17^{05} ; trouvé : N o/o = 4,25; calculé pour $C^{23}H^{23}O^2N$: N o/o = 4,06.

CHAPITRE VI

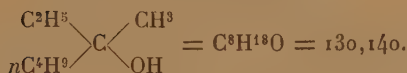
PRÉPARATION DES ALCOOLS TERTIAIRES

La déshydratation d'un assez grand nombre d'alcools tertiaires et leur transformation en carbures éthyléniques sont des phénomènes aujourd'hui classiques. Au cours de la préparation de ces alcools, deux circonstances, en général, favorisent la déshydratation : la distillation sous pression normale et la présence de traces de sels ou d'acides minéraux. La connaissance de cette propriété justifie les différentes techniques signalées dans les mémoires : distillation sous pression réduite, décomposition des dérivés organo-magnésiens par l'acide acétique ou le chlorure d'ammonium, lavage des solutions étherées du carbinol avec une solution de bicarbonate de sodium à 10 o/o.

Les alcools tertiaires obtenus dans les conditions précédentes ne présentent pas les caractères des carbures éthyléniques, notamment le pouvoir de décolorer les solutions très diluées de brome dans les solvants neutres. On les considère comme chimiquement purs. Mais il en va différemment lorsqu'on examine de tels produits par des procédés optiques : la présence d'un corps non saturé ou bien encore celle de cétones même à l'état de traces non décelables par les méthodes chimiques, apporte un trouble notable à l'allure normale du spectre.

Cependant, malgré tous les soins donnés, d'une part, à la purification de la matière première, d'autre part, à la mesure des coefficients d'absorption, mes produits ne sont pas suffisamment transparents pour être considérés comme optiquement purs.

1. — *Méthyl-éthyl-n-butyl-carbinol*
(*Méthyl-3-heptanol-3*)



Cet alcool, signalé par Konowaloff⁽⁸²⁾, Clarke⁽⁸³⁾ et plus récemment par Chambret⁽⁸⁴⁾, se prépare par action de la méthyl-éthyl-cétone (P. E. : 79,5-80° sous 764 mm.) sur le bromure de *n*-butyl-magnésium. Les auteurs ne semblent pas craindre sa déshydratation par distillation sous pression ordinaire; les points d'ébullition sont par exemple : 158°-160° sous 745 mm.⁽⁸²⁾, 157°-158° sous 752 mm.⁽⁸³⁾, 161°-163° sous 763 mm.⁽⁸⁴⁾.

Cependant, je l'ai rectifié dans le vide : il passe à 79°-80° sous 27 mm. L'essai au brome est négatif et son analyse donne des chiffres normaux.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1673 ; CO₂ : 0 g. 4509 ; OH² : 0 g. 2092 ; trouvé : C 0/o = 73,50 ; H 0/o = 13,99 ; calculé pour C⁸H¹⁸O : C 0/o = 73,76 ; H 0/o = 13,94.

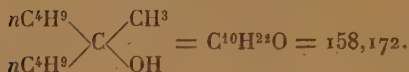
Malgré cela, l'absorption de ce composé est très notable. J'ai alors supposé que la cétone utilisée pouvait contenir, ne fut-ce qu'à l'état de traces, soit des polymères, soit des produits de cyclisation, et pour les éliminer, j'ai préparé une cétone en la régénérant de sa combinaison bisulfique. La cétone ainsi purifiée fut employée immédiatement. Les résultats des mesures physiques effectuées sur l'alcool tertiaire ainsi préparé ne se sont pas montrés meilleurs que les précédents.

⁽⁸²⁾ M. J. KONOWALOFF, *Journ. russ. phys. chem. Ges.*, 34 (1902), p. 26, *Centr. Bl.* (1902) (1), p. 1271.

⁽⁸³⁾ LATHAM CLARKE, *J. of the Am. chem. Soc.*, 31 (1909), p. 558.

⁽⁸⁴⁾ CHAMBRET, *Thèse Lyon*, 1925.

2. — *Méthyl-di-n-butyl-carbinol*
(*Méthyl-5-nonanol-5*).



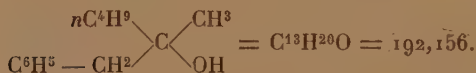
Stadnikoff ⁽⁸⁵⁾ signale cet alcool et donne P. E. : 84°-85° sous 10 mm. Chambret (*loc. cit.*) ⁽⁸⁴⁾ le prépare en faisant tomber lentement 1 mol.-g. d'acétate d'éthyle pur dans 3 mol.-g. de bromure de *n*-butyl-magnésium. Il isole un liquide incolore, d'odeur faible, bouillant à 97°-98° sous 22 mm. ou à 87°-88° sous 10 mm. Il signale que cet alcool tertiaire distille sans décomposition à 196° sous 741 mm.

J'ai préparé de même un alcool bouillant à 108° sous 30 mm. ou à 102° sous 22 mm. ne décolorant pas une solution très diluée de brome dans le bromoforme. L'indice de réfraction de ce produit est $n_D^{23,5} = 1,4337$; Chambret donne $n_D^{12} = 1,4377$.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1840; CO² : 0 g. 5104; OH² : 0 g. 2318; trouvé : C o/o = 75,65; H o/o = 14,10; calculé pour C¹⁰H²²O : C o/o = 75,87; H o/o = 14,02.

3. — *Méthyl-n-butyl-benzyl-carbinol*
(*Phénométhyl-2-hexanol-2*).



On prépare ce nouvel alcool par action du bromure de *n*-butyl-magnésium sur la méthyl-benzyl-cétone. Le bromure de butyl-magnésium lui-même s'obtient selon la méthode classique en évitant que la réaction soit trop vive et que

⁽⁸⁵⁾ G. STADNIKOFF, *Ber.*, 47 (1914), p. 2139.

l'éther bouille pour ne pas produire de quantités importantes d'hydrocarbures. La cétone, purifiée au préalable par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite, est introduite lentement dans le magnésien. Le produit de la réaction est chauffé pendant une demi-heure à douce ébullition, laissé en repos pendant une nuit et finalement versé sur de la glace en présence d'acide acétique et d'éther. Le mélange ainsi obtenu est épuisé à l'éther et les portions étherées sont lavées avec une solution de bicarbonate de sodium à 10 o/o, séchées sur carbonate de potassium et distillées. On obtient ainsi un liquide bouillant à 153°-155° sous 27 mm.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1699 ; CO₂ : 0 g. 5039 ; OH² : 0 g. 1599 ; trouvé : C o/o = 80,89 ; H o/o = 10,53 ; calculé pour C¹³H²⁰O : C o/o = 81,18 ; H o/o = 10,49.

Propriétés.

Liquide incolore, inodore, de même viscosité apparente que l'alcool primaire isomère, soluble comme lui dans tous les solvants organiques usuels, insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante.

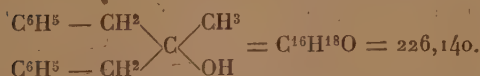
P. E. : 155° sous 27 mm. ou 144° sous 18 mm.

Densité : D₄⁰ = 0,964₄ ou D₄²⁰ = 0,950₉.

Indice de réfraction : n_D²⁰ = 1,5061.

Cet alcool tertiaire n'a pas donné de phényluréthane.

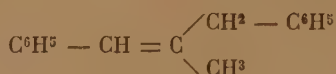
4. — Méthyl-dibenzyl-carbinol (Phényl-1-phénométhyl-2-propanol-2).



MM. Sabatier et Murat ⁽⁸⁶⁾, en faisant réagir l'iodure de

⁽⁸⁶⁾ P. SABATIER et M. MURAT, *C. R.*, 156 (1913), p. 1434 ; *Ann. chim.* (9), 4 (1915), p. 293.

méthyl-magnésium sur la dibenzylcétone, ont signalé que l'alcool tertiaire ainsi engendré se déshydrate totalement quand on le distille sous la pression ordinaire en donnant le diphenylméthylpropène.



liquide incolore, P. E. : 304° (corr.), $D_4^{16} = 1,0181$, $n_D = 1,593$.

J'ai pu obtenir cet alcool tertiaire par action de l'acétate d'éthyle (1 mol.-g.) sur le chlorure de benzyl-magnésium (3 mol.-g.) préparé selon les indications de Klages et Heilmann⁽⁸⁷⁾. La réaction s'amorce d'elle-même. L'introduction de l'acétate d'éthyle dans le magnésien s'accompagne d'une vive ébullition, d'un épaissement du liquide et de la formation d'un précipité blanc. Après chauffage au bain-marie pendant 3 heures et repos de 12 heures, la masse, devenue pâteuse, est jetée par petites portions sur de la glace en présence d'éther et d'acide acétique. On termine le traitement selon la méthode ordinaire.

Le carbinol obtenu après rectification à 182° sous 15 mm. constitue un produit chimiquement pur, mais non un produit optiquement pur.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1504 ; CO₂ : 0 g. 4662 ; OH² : 0 g. 1085 ; trouvé : C o/o = 84,54 ; H o/o = 8,07 ; calculé pour C¹⁶H¹⁸O : C o/o = 84,90 ; H o/o = 8,02.

Propriétés.

Liquide incolore, inodore, de solubilités semblables à celles de l'isomère primaire. Ces deux produits présentent également une viscosité apparemment identique, mais si le carbinol, par suite d'une distillation sous pression insuffi-

(87) A. KLAGES et S. HEILMANN, *Ber.*, 37 (1904), p. 1447.

samment réduite, contient du carbure de déshydratation, le mélange obtenu est beaucoup plus mobile.

Cet alcool tertiaire, comme le précédent, n'a pu fournir de phényluréthane.

P. E. : 182° sous 15 mm.

Densité : $D_4^0 = 1,046_2$ ou $D_4^{20} = 1,0287$.

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,5692$.

CHAPITRE VII

COMPARAISON DES RENDEMENTS

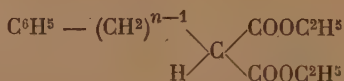
A propos de chacune des préparations précédentes, j'ai toujours indiqué le rendement pour cent par rapport aux nombres théoriques. Dans ce chapitre, je vais rapprocher ces données pour les comparer, d'abord entre elles, et plus tard avec les renseignements tirés de l'étude spectrographique de l'absorption ultra-violette.

Rendements comparés des préparations d'éthers maloniques substitués.

Dans les tableaux ci-joints, le rendement des monosubstitutions par le procédé classique sera désigné par r_1 , celui des secondes substitutions par r_2 (à partir de l'éther monoalcoylé). Le rendement global (à partir de l'éther malonique) sera évidemment $R = r_1 r_2$.

L'examen de ces tableaux montre, aux erreurs expérimentales près, que :

1° Dans la préparation des éthers monosubstitués de la forme :

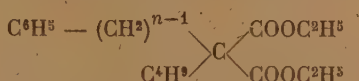


(n étant le nombre d'atomes de carbone séparant le phényle des groupes éthers), le rendement diminue progressivement quand n croît.

Corps préparés	Départ de la synthèse		
	Monobutylmalonate d'éthyle	Malonate d'éthyle monoarylé	Malonate d'éthyle
Produits de monosubstitution			
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOC}^2\text{H}_5 \\ \text{COOC}^2\text{H}_5 \end{array}$	—	—	$r_1 = 77 \text{ o/o}$
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOC}^2\text{H}_5 \\ \text{COOC}^2\text{H}_5 \end{array}$	—	—	Introduction directe de C^6H_5 impossible
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5\text{CH}^2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOC}^2\text{H}_5 \\ \text{COOC}^2\text{H}_5 \end{array}$	—	—	$r_1 = 87 \text{ o/o}$
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5(\text{CH}^2)^2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOC}^2\text{H}_5 \\ \text{COOC}^2\text{H}_5 \end{array}$	—	—	$r_1 = 75 \text{ o/o}$
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5(\text{CH}^2)^3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOC}^2\text{H}_5 \\ \text{COOC}^2\text{H}_5 \end{array}$	—	—	$r_1 = 52 \text{ o/o}$

Corps préparés	Départ de la synthèse		
	Monobutylmalonate d'éthyle	Malonate d'éthyle monoarylé	Malonate d'éthyle
Produits de disubstitution			
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}^4\text{H}_9 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOC}^2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COOC}^2\text{H}_5 \end{array}$	$r_2 = 74 \text{ o/o}$	—	$R = r_1 \quad r_2 = 55 \text{ o/o}$
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}^2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}^2 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOC}^2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COOC}^3\text{H}_5 \end{array}$	—	$r_2 = 86 \text{ o/o}$	$R = r_1 \quad r_2 = 75 \text{ o/o}$
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}^4\text{H}_9 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOC}^3\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COOC}^2\text{H}_5 \end{array}$	—	$r_2 = 58 \text{ o/o}$	
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}^2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}^4\text{H}_9 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOC}^3\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COOC}^3\text{H}_5 \end{array}$	$r_2 = 45 \text{ o/o} \quad R = 35 \text{ o/o}$	$r_2 = 60 \text{ o/o} \quad R = 52 \text{ o/o}$	
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5(\text{CH}^2)^2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}^4\text{H}_9 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOC}^3\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COOC}^3\text{H}_5 \end{array}$	$r_2 = 44 \text{ o/o} \quad R = 34 \text{ o/o}$	$r_2 = 53 \text{ o/o} \quad R = 40 \text{ o/o}$	
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5(\text{CH}^2)^3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}^4\text{H}_9 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOC}^3\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COOC}^2\text{H}_5 \end{array}$	$r_2 = 45 \text{ o/o} \quad R = 35 \text{ o/o}$	$r_2 = 63 \text{ o/o} \quad R = 33 \text{ o/o}$	

2° Dans la préparation des éthers disubstitués de la forme :

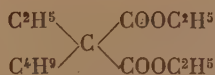


si l'on examine en particulier les rendements de la seconde alcoylation à partir du mono-butyl-malonate d'éthyle, on constate que les trois derniers termes s'obtiennent avec un même rendement de 45 o/o.

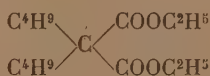
3° Enfin, du point de vue pratique, il est un peu plus avantageux de fixer en premier lieu le radical contenant le noyau benzénique. Mais le bénéfice disparaît au fur et à mesure de l'éloignement de ce noyau des groupes éthers. Pour le dernier terme de la série étudiée, le rendement global de la dialcoylation (R) est voisin de 35 o/o quel que soit l'ordre des alcoylations.

Rendements comparés des saponifications d'éthers maloniques.

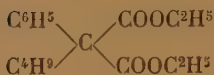
La saponification des éthers maloniques précédemment étudiés s'est toujours opérée avec d'excellents rendements, mais pour certains termes, elle fut accompagnée d'une décarboxylation partielle du diacide avec transformation en mono-acide. Le tableau ci-dessous résume les résultats expérimentaux.



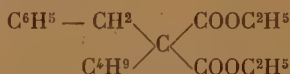
Le rendement est presque quantitatif



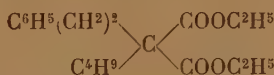
$$R^t = 96 \text{ o/o}$$



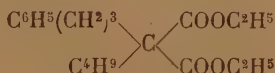
R^t presque quantitatif, mais décarboxylation notable



R^t presque quantitatif, décarboxylation moins importante



$R^t = 86$ o/o, sans décarboxylation appréciable

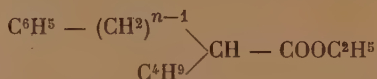


$R^t = 91$ o/o, sans décarboxylation appréciable.

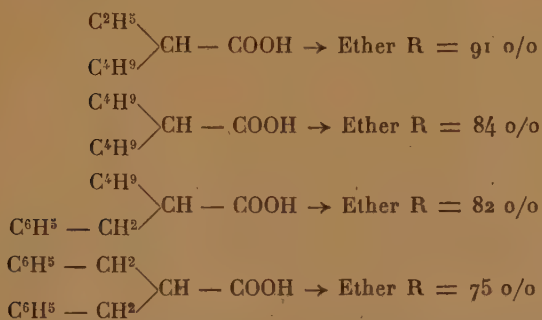
Pour les quatre termes du tableau contenant un noyau benzénique, la proximité du radical phényle et des groupements éthers confère à la molécule une plus grande instabilité qui se manifeste par la tendance à la décarboxylation et qui décroît lorsque le phényle s'éloigne des groupes fonctionnels éthers.

Rendements comparés de diverses préparations.

Je n'ai pas étudié la préparation des éthers-sels du type



et leur réduction en alcools primaires. Par contre, l'éthérification des mono-acides dont je disposais s'est faite avec les rendements suivants, progressivement décroissants en sens inverse des poids moléculaires :



D'une manière plus précise, les indications de rendements correspondent, non pas à des valeurs maxima, c'est-à-dire à des « limites », mais à des « vitesses de réactions » puisque les expériences furent effectuées dans des conditions identiques de concentration, température, durée et pression.

SECONDE PARTIE

ÉTUDES SPECTROGRAPHIQUES

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES

L'appareil utilisé est le spectrographe pour chimistes de Zeiss ⁽⁸⁸⁾. La source du rayonnement ultra-violet est constituée par une lampe Challonge à hydrogène, alimentée par le secteur (110 volts) après transformation (2 000 volts).

Le solvant et la solution à étudier sont placés dans deux cuves semblables (modèle de Scheibe). Celle contenant le solvant est précédée d'un secteur tournant destiné à réduire le flux lumineux dans le rapport désiré $\frac{\alpha}{2\pi}$. L'ensemble des deux cuves est suivi d'un prisme de Hufner qui amène sur la plaque sensible les deux spectres juxtaposés. Les plaques utilisées permettent la photographie de trente-huit couples de spectres. L'appareil comprend en outre un dispositif permettant d'encadrer chaque groupe de spectres entre deux échelles de longueurs d'ondes étalonnées par rapport au spectre du fer.

Méthode de travail.

Je m'efforce d'abord d'obtenir un produit « chimiquement pur » présentant par exemple, s'il s'agit d'un solide, un point de fusion constant pendant une longue série de cristal-

(88) Voir « Spectroscopes et Spectrographes », notice éditée par Carl Zeiss, à Iéna.

lisations, un point d'ébullition et un indice de réfraction également invariables, dans le cas d'un liquide. Puis je procède à une première étude spectrographique au cours de laquelle je cherche à me rendre compte de l'allure de la courbe d'absorption dans le proche ultra-violet.

Je sou mets le corps en expérience à de nouvelles cristallisations ou distillations fractionnées et je procède à une seconde étude au spectrographe.

Les purifications et les examens optiques sont menés alternativement jusqu'à constance du spectre d'absorption. Il est probable alors que le produit est « optiquement pur ».

On conçoit que de telles recherches nécessitent une manipulation de clichés et un nombre de mesures considérables, c'est-à-dire un temps relativement grand malgré l'apparente simplicité de la méthode spectrographique dans sa conception classique.

J'ajouterai enfin que, du point de vue optique, et autant que cela est possible, aucun corps ne doit être étudié isolément, mais toujours conjointement avec quelques autres homologues. En effet, l'étude spectrographique d'un certain nombre de termes successifs d'une famille donnée doit montrer des analogies. Or, en dépit de purifications soigneusement conduites, j'ai rencontré plusieurs produits dont les courbes d'absorption différaient d'une façon anormale de celles des homologues voisins. Ces anomalies peuvent être attribuées, soit à la présence d'une trace d'impureté solidement retenue par la molécule du corps étudié, soit à une réelle différence d'absorption de cette molécule. Il est alors nécessaire d'effectuer la synthèse du produit étudié par une méthode différente. Le cas échéant, je signalerai ces anomalies et je retiendrai seulement, en vue des conclusions, les courbes d'absorption présentant des analogies ou des différences indiscutables.

Présentation des résultats.

Les recherches anciennes sur l'absorption, celles de Hartley ⁽⁸⁹⁾ par exemple, étaient simplement qualitatives. On examinait un nombre variable de spectres juxtaposés correspondant à différentes épaisseurs d'une même solution : la ligne de démarcation des zones claires et sombres du cliché donnaient une idée approchée de la courbe d'absorption du produit étudié. Mais, en fait, on se préoccupait davantage de la position des bandes que de l'intensité du phénomène.

On doit à Victor Henri ⁽⁹⁰⁾ ⁽⁹¹⁾ ⁽⁹²⁾ la mise au point d'une méthode quantitative offrant sur la précédente l'avantage indéniable de la précision et la possibilité d'évaluer par un nombre l'intensité de l'absorption.

Soient I_0 l'intensité du rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ tombant sur la solution,

I l'intensité du rayonnement à la sortie de cette solution.

ϵ le « coefficient d'extinction moléculaire »,

c la concentration moléculaire de la solution, exprimée en molécules-grammes par litre,

d l'épaisseur de la solution, en centimètres, comptée dans le sens de propagation du rayonnement.

On a, par définition :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cd} \quad \text{d'où :} \quad \epsilon = \frac{1}{cd} \log_{10} \frac{I_0}{I}.$$

Mais, si α désigne l'angle d'ouverture du secteur tournant :

$$\frac{I_0}{I} = \frac{2\pi}{\alpha} \quad \text{d'où :} \quad \epsilon = \frac{1}{cd} \log_{10} \frac{2\pi}{\alpha}.$$

⁽⁸⁹⁾ HARTLEY, *Phil. Trans.*, 170 (1879), p. 257.

⁽⁹⁰⁾ BIELECKI et V. HENRI, *C. R.*, 155 (1912), p. 456; *Ber.*, 45 (1912), p. 2819.

⁽⁹¹⁾ V. HENRI, *Physik. Z.*, 14 (1913), p. 515.

⁽⁹²⁾ V. HENRI et R. WURMSER, *Journ. de Phys.*, 3 (1913), p. 305.

Un premier mode de présentation des résultats consistera donc à donner, sous forme de tableaux à simple entrée, les valeurs de ϵ en fonction de λ ou du nombre d'oscillations par seconde ν .

Un second mode de représentation, plus expressif, sera le graphique ou courbe d'absorption, les arguments restant les mêmes que ci-dessus, c'est-à-dire en abscisses λ ou $\nu \cdot 10^{-12}$, en ordonnées $\log \epsilon$.

L'appareil qui a servi à faire ces mesures est très peu dispersif et ne permet pas de garantir une précision plus grande que 10 Å.

Les mesures ont été effectuées, en général, dans des solutions alcooliques à la concentration de $\frac{N}{10}$ ou de $\frac{N}{100}$.

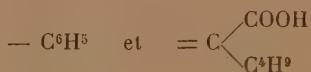
CHAPITRE II

EXAMEN DES MESURES SPECTROGRAPHIQUES

Dans ce chapitre, j'étudierai comment varie l'absorption de deux groupes chromophores à mesure que ces derniers sont séparés par un nombre croissant d'atomes de carbone et pour quelle distance, sur la chaîne carbonée, l'absorption cesse de varier dans un même sens quand on passe d'un terme à son homologue immédiatement supérieur.

Cette étude est facilitée par le fait que les groupes CH^2 ne peuvent être considérés comme ayant une absorption propre dans cette région du spectre ⁽⁹³⁾.

§ 1. — INFLUENCE RÉCIPROQUE DES CHROMOPHORES



Mme Ramart-Lucas et M. Hoch ⁽⁹⁴⁾ ont montré, en étudiant l'absorption des acides $\text{C}^6\text{H}^5 - (\text{CH}^2)^n - \text{COOH}$, qu'en s'élevant dans la série la partie des courbes correspondant aux basses fréquences, ainsi que les maxima, varient très peu, mais que, par contre, les minima diminuent graduellement à mesure que un, deux, trois atomes de carbone séparent le phényle du carboxyle. En outre, et ceci constitue un

⁽⁹³⁾ Mme RAMART-LUCAS, Mlle BIGNARD et M. GRUNFELDT, *C. R.*, 190 (1930) pp. 1196-1198.

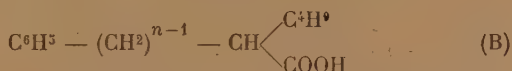
⁽⁹⁴⁾ Mme RAMART-LUCAS et M. HOCH, *Bull. Soc. chim.* (4), 48 (1930), p. 776.

fait intéressant, lorsque cinq atomes de carbone séparent les deux chromophores, la courbe se déforme : elle est reculée vers le visible pour les basses fréquences et, surtout, le minimum s'élève.

Comparativement aux courbes de la série :



les courbes suivantes, relatives à la série :



que j'ai étudiée, en sont peu différentes. Il suffit, pour s'en rendre compte, d'examiner le tableau ci-après donnant les valeurs des maxima et des minima du coefficient d'extinction moléculaire.

TABLEAU. — *Comparaison des séries*



Valeur de n	Position des maxima				Position des minima			
	Série A		Série B		Série A		Série B	
	log ε	ν. 10 ⁻¹²	log ε	ν. 10 ⁻¹²	log ε	ν. 10 ⁻¹²	log ε	ν. 10 ⁻¹²
0	2,94	1095	»	»	2,80	1166	»	»
1	2,58	1175	2,58	1150	2,40	1233	2,42	1215
2	2,54	1160	2,66	1158	2,10	1250	2,24	1266
3	2,66	1150	2,66	1158	1,94	1300	2,10	1280
4	2,66	1160	2,66	1158	1,84	1300	1,99	1299

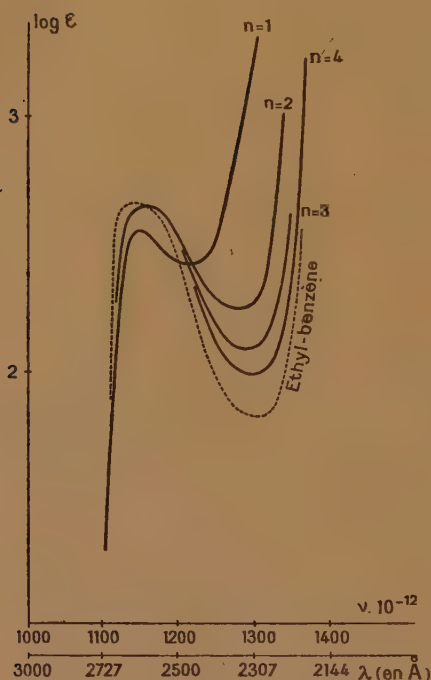


Fig. 2. — Courbes d'absorption de la série :

$$\text{C}^6\text{H}_5 - (\text{CH}_2)_{n-1} - \underset{\text{C}^6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{COOH}$$

Ce tableau et ces courbes montrent que, aux erreurs d'expériences près, et en dehors du terme pour lequel $n - 1 = 0$;

1° Les ordonnées des maxima dans chaque série restent sensiblement constantes quel que soit n ;

2° Les abscisses ($\nu \cdot 10^{-12}$) des minima vont régulièrement en croissant;

3° Les ordonnées ($\log \epsilon$) des minima vont en décroissant jusqu'au terme correspondant à $n = 3$ ou 4. La décroissance est régulière dans chaque série, un peu moins rapide toutefois dans la série butylée.

En résumé, l'action des chromophores C^6H^5 et $COOH$ est très sensiblement la même pour chacune des deux séries : la position des maxima et des minima cesse pratiquement de varier dans un même sens quand on passe du terme pour lequel $n = 3$ au terme pour lequel $n = 4$.

§ 2. — INFLUENCE DE LA SALIFICATION
SUR L'ABSORPTION DU CHROMOPHORE CARBOXYLE

La comparaison de l'absorption entre les acides de la série acétique $C^nH^{2n+1} - COOH$ et leurs sels de sodium a été faite par V. Henri, puis généralisée par Hantzsch et Lifschitz (⁹⁵ à ⁹⁷). Ces savants ont constaté que :

1° La courbe d'absorption d'un sel de sodium en solution aqueuse est toujours placée au-dessous de celle de l'acide correspondant également dissous dans l'eau ;

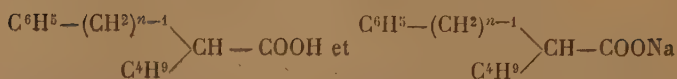
2° Les mesures étant faites en milieu alcoolique, les différences constatées diminuent notablement et peuvent même s'annuler.

J'ai vérifié, sur deux acides contenant chacun un noyau benzénique et une chaîne latérale, les conclusions de ces auteurs. Le tableau ci-après montre que les vibrateurs ultra-violets présents dans un acide $R - COOH$ acquièrent une fréquence propre de vibration plus grande quand la molécule est ionisée, c'est-à-dire lorsque la liaison est rompue entre l'hydrogène et le radical négatif $R - COO -$. Pratiquement, on dit : « les sels absorbent moins que les acides », sans préciser d'ailleurs ce qu'il faut entendre par « absorber moins ».

(⁹⁵) J. BIELECKI et V. HENRI, *Ber.*, 46 (1913), p. 1315.

(⁹⁶) A. HANTZSCH et E. SCHARF, *Ber.*, 46 (1913), p. 3570.

(⁹⁷) J. LIFSCHITZ, Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salz-bildung organischer Säuren, Enke, Stuttgart, 1914.

TABLEAU. — *Comparaison des séries*

Valeur de n	Position des maxima				Position des minima			
	Acide		Sel		Acide		Sel	
	log ε	ν. 10 ⁻¹²	log ε	ν. 10 ⁻¹²	log ε	ν. 10 ⁻¹²	log ε	ν. 10 ⁻¹²
1	2,58	1150	2,66	1160	2,42	1215	2,14	1247
2	2,66	1158	2,66	1152	2,24	1266	1,90	1286

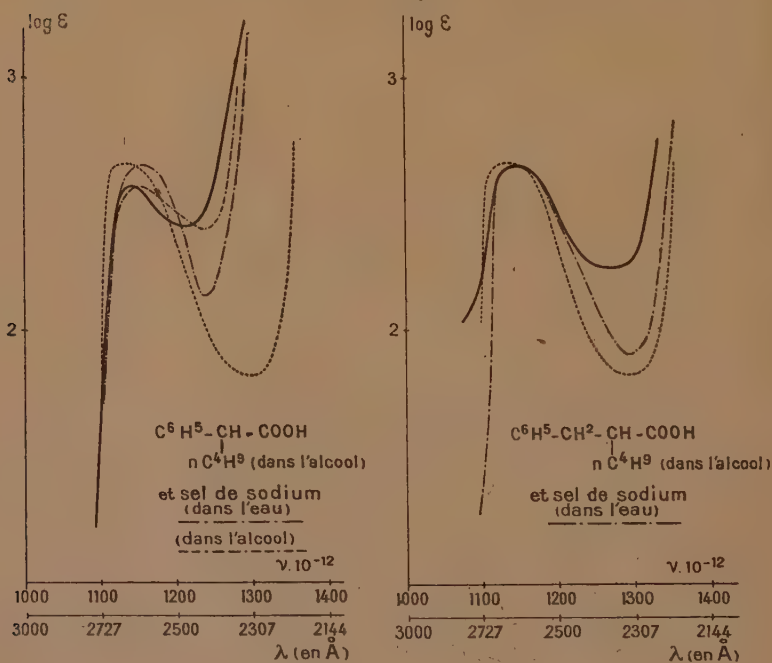


Fig. 3. — Courbes d'absorption comparées de deux acides (traits pleins) et de leurs sels de sodium (traits mixtes) (En pointillé, la courbe de l'éthylbenzène).

Mais si l'on examine les courbes d'absorption de l'un de ces acides, l'acide butylbenzylacétique, par exemple, et du sel de sodium correspondant, on constate que, seule, la position du maximum n'a pas varié. Cette partie des courbes correspond, on le sait, à l'absorption sélective du noyau benzénique. Par contre, dans le cas du sel, le minimum s'est abaissé notablement par rapport à celui de l'acide.

Cette nouvelle valeur du minimum représente-t-elle exactement l'influence du groupement carboxyle ou la résultante de cette influence spécifique et de l'action réciproque entre les deux chromophores? En d'autres termes, du fait de l'ionisation, les chromophores ont-ils repris totalement leur individualité?

Si les deux chromophores devenaient complètement indépendants, pour une longueur d'onde déterminée λ , le coefficient E pour la molécule entière serait égal à la somme $\epsilon + \epsilon'$ des coefficients des constituants.

Soit $\lambda = 2.350 \text{ \AA}$ ou $\nu \cdot 10^{-12} = 1.276$.

Pour le premier constituant ($C^6H^5 - CH^2 - CH^3$), on a, d'après Mme Ramart-Lucas : $\log \epsilon = 1,84$, soit $\epsilon = 69,2$.

Pour le second constituant ($CH^3 - COOH$), on a, d'après V. Henri : $\log \epsilon' = 0,50$, soit $\epsilon' = 3,16$.

D'où $E = \epsilon + \epsilon' = 72,36$ et $\log E = 1,86$. Le tableau précédent indique, pour $\nu \cdot 10^{-12} = 1.286$, la valeur $\log E = 1,90$.

Si l'on tient compte de ce que les mesures d'absorption ont été faites en milieu alcoolique pour les acides et en milieu aqueux pour les sels, on peut dire que, dans l'exemple envisagé, l'ionisation a rendu aux chromophores leur individualité.

On pourrait faire un calcul analogue pour l'acide butylphénylacétique, mais un simple examen des courbes conduit aux observations suivantes. En solution alcoolique, les maxima pour l'acide libre et pour le sel ont une même ordonnée inférieure à celle de l'éthyl-benzène. Lorsque, au

contraire, la mesure est faite en solution aqueuse, l'ordonnée du maximum reprend une valeur égale à celle de l'éthylbenzène et le minimum se rapproche du minimum de ce carbure. Là encore, mais pas aussi complètement que dans le cas ci-dessus. En solution aqueuse, les chromophores ont repris leurs propriétés individuelles.

Enfin, les abscisses des maxima pour le sel sont égales quel que soit le solvant. De même pour les minima. La salification n'a eu pour effet que de déplacer légèrement les courbes vers l'ultra-violet.

§ 3. — INFLUENCE DE L'ÉTHÉRIFICATION SUR L'ABSORPTION DU CHROMOPHORE CARBOXYLE

Si les acides « absorbent davantage » que les sels, les éthers-sels et les acides ont, au contraire, une absorption ultra-violette identique en solution alcoolique.

Le tableau suivant et les deux graphiques relatifs, le premier à l'acide $C^6H^5-CH^2-CH(C^4H^9)-COOH$ et à son éther

TABLEAU. — *Comparaison de l'absorption des acides et de leurs éthers éthyliques en solution alcoolique.*

	Position des maxima				Position des minima			
	Acide		Ether		Acide		Ether	
	log ϵ	$\nu \cdot 10^{-12}$	log ϵ	$\nu \cdot 10^{-12}$	log ϵ	$\nu \cdot 10^{-12}$	log ϵ	$\nu \cdot 10^{-12}$
$C^4H^9 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH-COOH$ $C^6H^5-CH^2 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH-COOH$	2,66	1158	2,66	1158	2,24	1266	2,24	1270
$C^6H^5-CH^2 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH-COOH$ $C^6H^5-CH^2 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH-COOH$	2,84	1158	2,84	1160	2,44	1265	2,44	1255

éthylque, le second à l'acide $(C^6H^5-CH^2)^2=CH-COOH$, montrent que l'action du chromophore C^6H^5 est très sensiblement la même sur le carboxyle et sur le groupement fonctionnel éther.

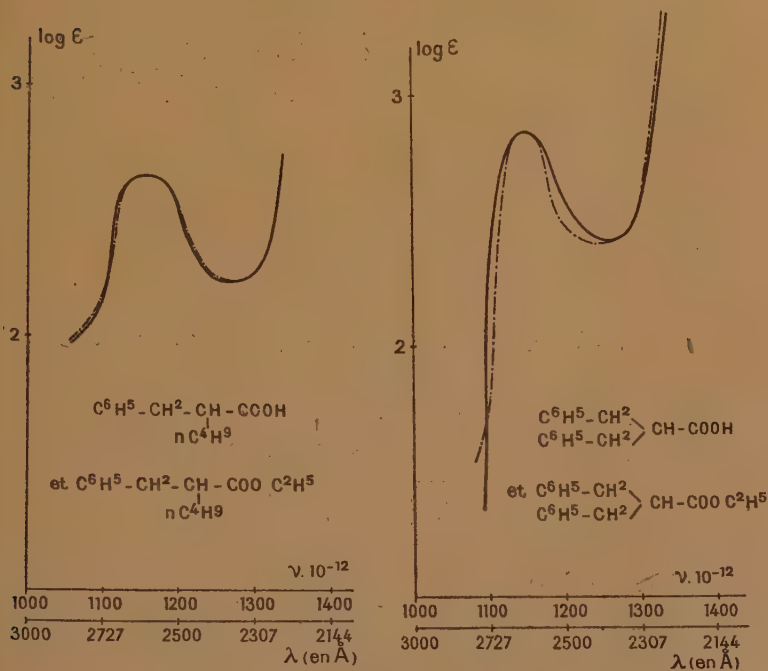
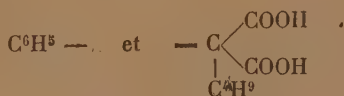
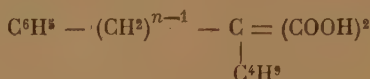


Fig. 4. — Courbes d'absorption comparées de deux acides (traits pleins) et de leurs éthers éthyliques (traits mixtes).

§ 4. — INFLUENCE RÉCIPROQUE, EN FONCTION DE LEUR ÉLOIGNEMENT SUR LA CHAÎNE, DES GROUPES



J'ai effectué sur les diacides de formule générale :



les mêmes mesures que sur les monoacides.

Le cas de deux carboxyles s'éloignant progressivement fut considéré par Mme Ramart-Lucas et M. Salmon-Legagneur (*loc. cit.*) dans une étude sur les diacides de la série grasse à chaîne normale de C^2 à C^{18} . Le cas envisagé ici fit l'objet de recherches de Mme Ramart-Lucas en collaboration avec M. Hoch ⁽⁹⁸⁾ pour la série des acides $\text{C}^6\text{H}^5 - (\text{CH}_2)^{n-1} - \text{CH} = (\text{COOH})_2$ et avec moi-même ⁽⁹⁹⁾ pour la série ramifiée

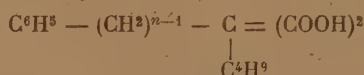
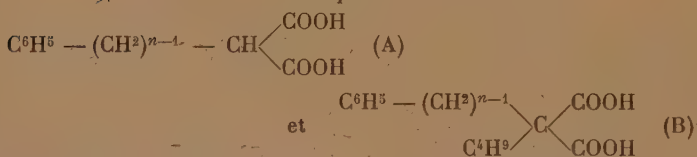


TABLEAU. — Comparaison des séries



Valeur de n	Position des maxima				Position des minima			
	Série A		Série B		Série A		Série B	
	$\log \varepsilon$	$\nu \cdot 10^{-12}$	$\log \varepsilon$	$\nu \cdot 10^{-12}$	$\log \varepsilon$	$\nu \cdot 10^{-12}$	$\log \varepsilon$	$\nu \cdot 10^{-12}$
1	2,58	1180	2,66	1160	2,40	1220	2,62	1215
2	2,55	1155	2,66	1163	2,29	1247	2,28	1253
3	2,58	1165	2,66	1160	2,14	1260	2,24	1255
4	2,58	1144	2,66	1156	2,29	1265	2,24	1258

⁽⁹⁸⁾ Mme RAMART-LUCAS et M. HOCH, *C. R.*, 191 (1930), p. 102.

⁽⁹⁹⁾ Mme RAMART-LUCAS et M. DOLIQUE, *Bull. Soc. chim.* (4) 48 (1930).

malonique sont respectivement plus élevés que ceux des acides phénylacétique et phénylbutylacétique ;

3° L'ordonnée du minimum de l'acide phénylbutylmalonique diffère très peu de celle du maximum ;

4° En résumé, à quelques détails près, l'allure du phénomène est la même pour les di-acides que pour les mono-acides. En outre, dans la série non butylée A, pour $n = 4$, le minimum, jusqu'alors décroissant, croît de nouveau. Dans la série butylée B, on peut dire simplement qu'à partir du quatrième terme, l'influence des chromophores cesse de varier dans un même sens.

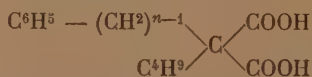
Le graphique précédent montre la déformation progressive des courbes dans la série B. On pourra le rapprocher du graphique tracé au paragraphe 1^{er}.

Les conclusions de cette étude sont identiques à celles du § 1^{er}. J'ajouterai que la proximité de deux chromophores peut amener une perturbation si profonde du phénomène d'absorption que ces chromophores perdent leur individualité : dans le spectre de l'acide phénylbutylmalonique, par exemple, on ne retrouve plus les bandes fines du benzène.

En outre, il est intéressant de rappeler que l'acide phénylbutylmalonique dont le minimum de la courbe d'absorption est ici le plus élevé présentait une grande aptitude à la décarboxylation au cours même de sa préparation. Les minima des autres diacides vont en décroissant au fur et à mesure de leur stabilité croissante.

§ 5. — INFLUENCE DE LA SÂLIFICATION SUR L'ABSORPTION DU CHROMOPHORE CARBOXYLE DANS LE CAS DES DIACIDES

Si l'on compare l'absorption des acides de la série



et de leurs sels de sodium, on constate une fois encore que la

position des maxima varie peu, mais que, par suite de la salification, les minima sont abaissés et décalés vers l'ultra-violet. Le tableau et la courbe ci-après montrent amplement, comme dans le cas des mono-acides étudié au § 2, que les diacides « absorbent davantage » que leurs sels.

TABLEAU. — *Comparaison des séries*



Valeur de n	Position des maxima				Position des minima			
	Acide		Sel		Acide		Sel	
	$\log \varepsilon$	$\nu \cdot 10^{-12}$	$\log \varepsilon$	$\nu \cdot 10^{-12}$	$\log \varepsilon$	$\nu \cdot 10^{-12}$	$\log \varepsilon$	$\nu \cdot 10^{-12}$
1	2,66	1160	2,66	1156	2,62	1215	2,46	1215
2	2,66	1163			2,28	1253		
3	2,66	1160	2,66	1152	2,24	1255	2,06	1285
4	2,66	1156	2,66	1160	2,24	1258	2,06	1290

J'aurais pu, comme au § 2, calculer l'absorption respective de chacun des chromophores entrant dans la molécule des diacides ou de leurs sels de sodium et comparer le coefficient d'absorption ainsi calculé au nombre trouvé expérimentalement. J'ai seulement mesuré l'absorption d'un ou deux sels de sodium, non plus en solution aqueuse, mais en milieu alcoolique, comme pour l'acide correspondant. Dans ces conditions, acides et sels présentent une absorption presque identique.

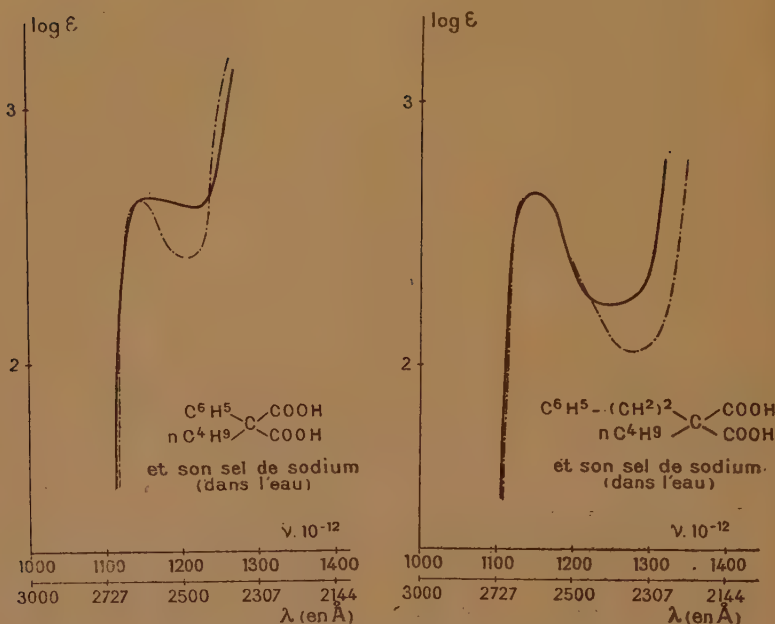
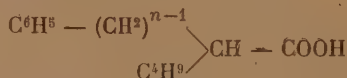


Fig. 6. — Courbes d'absorption comparées de deux acides (traits pleins) et de leur sel de sodium (traits mixtes).

§ 6. — INFLUENCE DE L'ÉTHÉRIFICATION DANS LE CAS DES DIACIDES

Dans le § 3 relatif aux monoacides



et à leurs éthers, on a vu que l'absorption différait très peu entre les termes correspondants. Il s'agit maintenant de composés renfermant deux groupements fonctionnels éthers, le chromophore phényle étant séparé de chacun d'eux par n atomes de carbone comme dans le cas des mono-acides.

L'influence de l'éloignement du chromophore phényle se manifeste de la manière suivante :

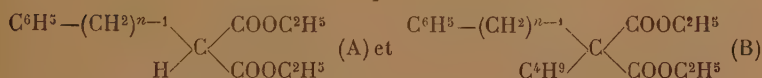
1° Les ordonnées des maxima pour $n = 1, 2, 3$ et 4 sont pratiquement identiques ;

2° Par contre les ordonnées des minima diminuent très nettement en passant de $n = 1$ à $n = 2$;

3° Les abscisses des minima pour $n = 2, 3$ et 4 sont identiques et décalées vers l'ultra-violet par rapport au cas de $n = 1$.

Les courbes correspondant aux trois derniers termes de la série sont presque superposées. On voit donc que l'influence mutuelle des chromophores envisagés cesse de varier dans un même sens quand on passe du terme pour lequel $n = 2$ au terme pour lequel $n = 3$.

TABLEAU. — Comparaison des séries



Valeur de n	Position des maxima				Position des minima			
	Série A		Série B		Série A		Série B	
	$\log \varepsilon$	$\nu \cdot 10^{-12}$	$\log \varepsilon$	$\nu \cdot 10^{-12}$	$\log \varepsilon$	$\nu \cdot 10^{-12}$	$\log \varepsilon$	$\nu \cdot 10^{-12}$
1	2,60	1152	2,66	1150	2,29	1225	2,56	1222
2	2,54	1160	2,66	1163	2,24	1230	2,29	1237
3	2,54	1160	2,66	1154	2,24	1237	2,29	1250
4	2,66	1160	2,66	1170	2,24	1255	2,29	1250

L'influence de l'éthérification (comparer avec le tableau et les courbes du § 4) se traduit par quelques différences de $\log \varepsilon$, en plus ou en moins. La concordance entre l'acide et l'éther est moins parfaite ici que dans le cas des mono-acides et des mono-éthers. Le même fait a été constaté par Mme Ramart-Lucas et M. Hoch dans la série non butylée (série A du tableau ci-dessus).

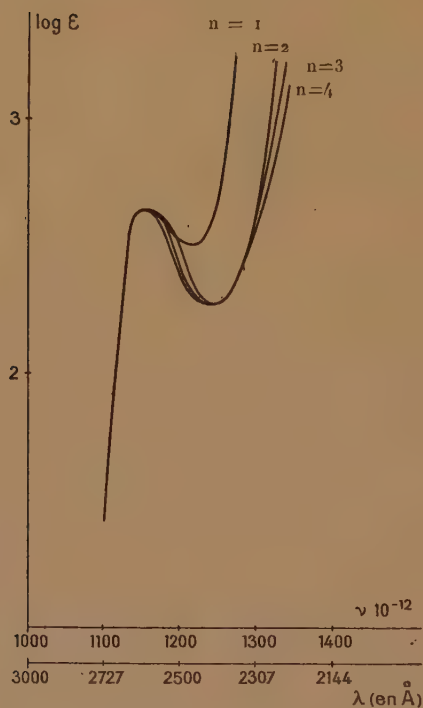
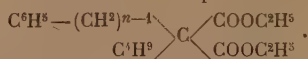


Fig. 7. — Courbes d'absorption de la série :



Enfin, il est intéressant de remarquer que les trois éthers pour lesquels les courbes d'absorption sont superposées ont été préparés, à partir de l'éther malonique, avec un rendement presque identique.

CONCLUSION

Le présent travail peut se résumer ainsi :

Dans la première partie, j'ai fait avec le malonate d'éthyle, des synthèses variées dont l'étude m'a permis de mettre en évidence les résultats suivants :

1^o L'expérience ne vérifie pas la théorie de Meyer et Jacobson relative à la dialcoylation simultanée au cours de la monoalcoylation du malonate d'éthyle, par suite d'une double décomposition entre le malonate monosodé et le malonate monosubstitué, suivie de réaction entre un malonate monosubstitué monosodé et l'halogénure d'alcoyle.

2^o Le problème de l'obtention des éthers maloniques monosubstitués à l'exclusion de produits disubstitués peut se résoudre pratiquement par l'augmentation de la quantité d'éther malonique par rapport à celles d'éthylate de sodium et d'halogénure. Au lieu d'adopter les proportions équimoléculaires classiques, on utilisera, par exemple : malonate d'éthyle : 1 mol.-g. ; sodium : 0,5 at.-g. ; halogénure : 0,5 mol.-g.

3^o Pour dialcoyler le malonate d'éthyle par deux radicaux différents, dont un contenant le radical $C^6H^5 - (CH^2)^{n-1} -$, il est préférable, en général, d'introduire d'abord le radical en question.

4^o La saponification des éthers maloniques disubstitués peut s'opérer dans de bonnes conditions par ébullition prolongée avec quatre fois la quantité théoriquement nécessaire d'une solution de potasse caustique à 15 o/o seulement dans l'alcool à 90°. Mais, pour une certaine position des groupements fonctionnels éthers, notamment lorsqu'ils sont voisins d'un noyau benzénique, la saponification peut s'accompagner d'une décarboxylation partielle.

Dans la seconde partie, j'ai mesuré l'absorption de séries de composés contenant dans leur molécule deux groupes chromophores séparés par un nombre variable d'atomes de carbone. J'ai rapproché des tableaux de résultats numériques et des courbes d'absorption dont la comparaison permet d'énoncer la conclusion suivante :

1° Lorsque ces chromophores sont liés directement, l'absorption propre de chacun d'eux est toujours profondément modifiée. La trace de leur absorption sélective peut même disparaître.

2° L'influence mutuelle des chromophores diminue rapidement au fur et à mesure de leur éloignement.

3° Dès que les chromophores sont séparés par au plus trois atomes de carbone, les courbes d'absorption cessent de se déformer dans un même sens.

Au cours de ce travail j'ai préparé les corps suivants qui n'avaient pas encore été signalés :

1. Phényl-2-méthyl-2-hexanoate d'éthyle.
2. Phénométhyl-2-méthyl-2-hexanoate d'éthyle.
3. Phényl-1-diméthyl-3-3-heptane.
4. Phényl-1-diméthyl-4-4-octane.
5. Phényl-2-méthyl-2-hexanoïque.
6. Phénométhyl-2-méthyl-2-hexanoïque.
7. Phényl-1-diméthyl-3-3-heptane.
8. Phényl-1-diméthyl-4-4-octane.
9. Phényl-2-hexanoïque.
10. Phénométhyl-2-hexanoïque.
11. Phényl-1-méthyl-3-3-heptane.
12. Phényl-1-méthyl-4-4-octane.
13. Phénométhyl-2-hexanoate d'éthyle.
14. Méthyl-2-hexanoate de phénométhyl-3-heptane.
15. Méthyl-2-hexanoate de phénométhyl-5-nonane.
16. Phénométhyl-2-hexanoate de phénométhyl-3-heptane.

17. Phényl-3-phénométhyl-2-propanoate de phénométhyle.
 18. Méthylamide-5-nonane.
 19. Phényluréthane de méthylol-5-nonane.
 20. Phénométhyl-2-hexanol-1.
 21. Phényluréthane de phénométhyl-2-hexanol-1.
 22. Phényl-3-phénométhyl-2-propanol-1.
 23. Phényluréthane de phényl-3-phénométhyl-2-propanol-1.
 24. Dérivé benzoylé de phényl-3-phénométhyl-2-propylamine.
 25. Phénométhyl-2-hexanol-2.
 26. Phényl-1-phénométhyl-2-propanol-2.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Viscosité et constitution.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 Mai 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

